

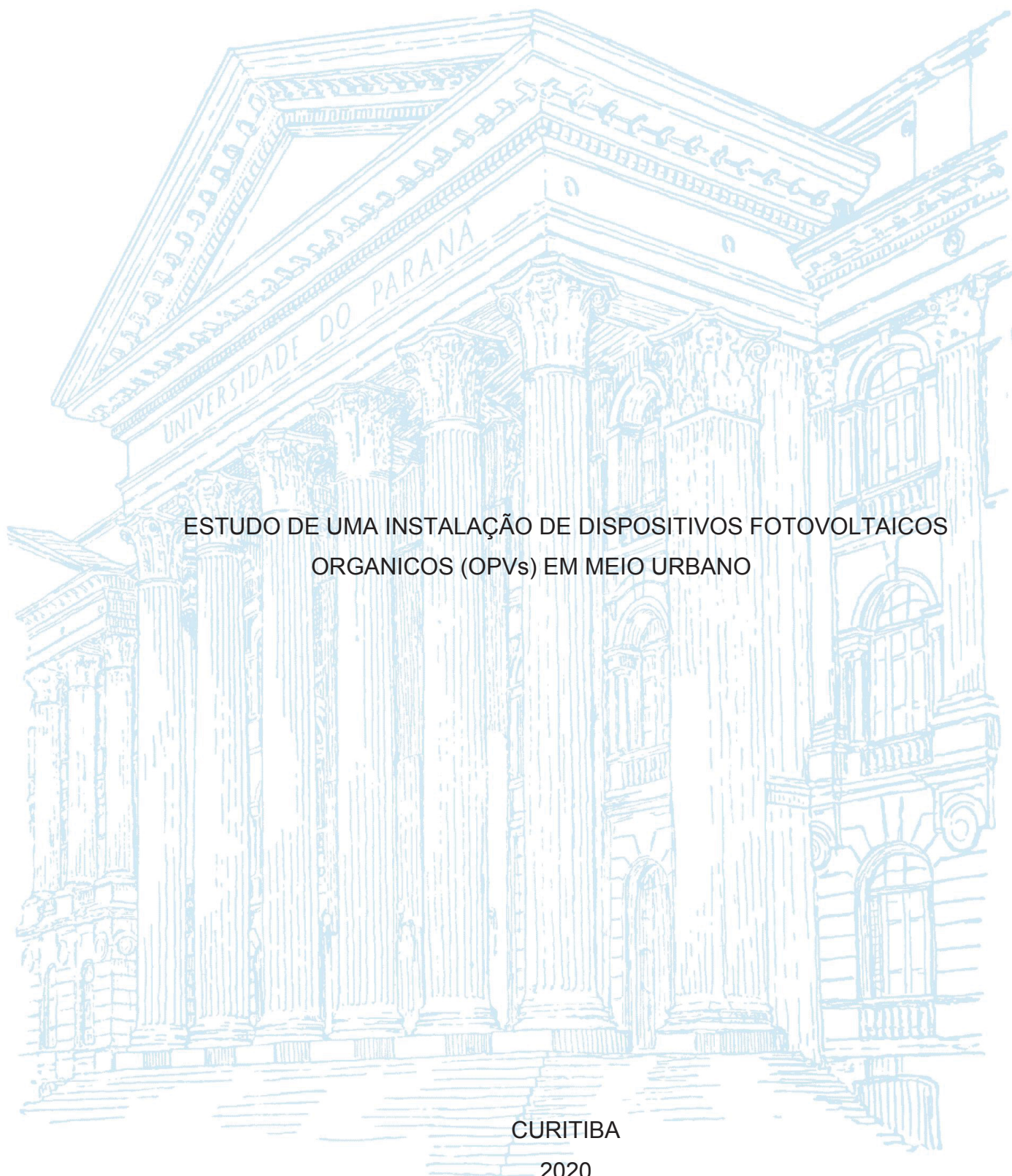
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TALITHA RAMOS CANABARRA DOS SANTOS

ESTUDO DE UMA INSTALAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
ORGANICOS (OPVs) EM MEIO URBANO

CURITIBA

2020



TALITHA RAMOS CANABARRA DOS SANTOS

ESTUDO DE UMA INSTALAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
ORGANICOS (OPVs) EM MEIO URBANO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA
2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237e Santos, Talitha Ramos Canabarra dos
Estudo de uma instalação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) em meio urbano [recurso eletrônico] / Talitha Ramos Canabarra dos Santos. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

Orientadora: Lucimara Stolz Roman.

1. Sistemas de energia fotovoltaica. 2. Energia elétrica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 530.4175

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **TALITHA RAMOS CANABARRA DOS SANTOS** intitulada: "**Estudo de uma Instalação de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPVs) em Meio Urbano**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Agosto de 2020.

Assinatura Eletrônica

29/08/2020 22:59:17.0

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 08:58:18.0

LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES

Avaliador Externo (CENTRO DE INOVAÇÕES CSEM BRASIL)

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 18:04:41.0

MARCO CREMONA

Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, por todo apoio sempre. Apesar de não terem nem o Ensino Fundamental completo, sempre me incentivaram a ir atrás dos meus sonhos, mesmo que fosse difícil o caminho, acreditando no meu potencial, mesmo quando eu duvidava. Todas as minhas conquistas são deles também.

À professora Lucimara, por ter aceitado me orientar durante o mestrado, por sempre ser atenciosa comigo, sanando dúvidas em relação à pesquisa e por todas as conversas e conselhos de vida acadêmica e profissional, que sempre levarei comigo.

Ao meu amigo Kaike, por toda a ajuda desde o primeiro momento, literalmente, em que entrei no mestrado e no grupo DiNE, sempre presente para discutir resultados da pesquisa, corrigir meus textos, como também me ouvir em tudo.

À Luana, por todas as conversas e dúvidas sanadas, recomendações de leitura que me auxiliassem a entender o assunto de pesquisa do grupo no qual entrei no mestrado. Obrigada pelos 67 artigos impressos que me entregou para ler e estudar, além das outras recomendações.

Ao Luiz, pela supervisão da instalação dos OPVs utilizados nesse trabalho, sendo sempre acessível. Sem ele, o desenvolvimento deste trabalho seria muito mais difícil. À amiga Hellen, por disponibilizar seu tempo para me ajudar na realização das medidas ópticas.

Aos amigos do grupo Dine, em especial à Fabiana e à Julia, as “tubo’ influencers”. Aos amigos da pós-graduação, porque o período de mestrado foi muito mais divertido e leve graças a eles. À Prof. Camilla, pela experiência no estágio em docência, e em todas as conversas e conselhos. Ao departamento de pós-graduação em Física, especialmente o secretário Leandro e o Coordenador Prof. Cristiano.

À minha prima e amiga Kauany, que me socorreu. À amiga Leticia (a Pilger), do ensino médio para toda a vida. À amiga Denise, porque sem o seu incentivo eu não teria tentado o mestrado. Às minhas amigas Stella, Carla, Morgana e Mylena.

Aos Prof. Dr. Serbena e Prof Dr. Marlus, Prof Dr. Marco Cremona e Dra. Luana Wouk, pela disponibilidade em participar das bancas de pré-defesa e defesa, contribuindo para o aperfeiçoamento deste trabalho.

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente.

À COPEL, pelo auxílio financeiro e a oportunidade de fazer parte deste projeto.

“Podes dizer-me, por favor, que caminho devo seguir para sair daqui?”

Isso depende muito de para onde queres ir - respondeu o gato.

Preocupa-me pouco aonde ir - disse Alice. Nesse caso, pouco importa o caminho que sigas - replicou o gato.”

(Lewis Carrol)

RESUMO

Diante do quadro de necessidade de energética mundial e da importância de se emitir menos gases de efeito estufa, o estudo sobre formas de gerar energia utilizando fontes renováveis e limpas vem sendo desenvolvido. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) vêm atraindo o interesse industrial e acadêmico, devido a sua flexibilidade, semitransparência e aplicabilidade. No entanto, para tornar esta uma tecnologia atrativa, além de pesquisar sobre como melhorar a eficiência do dispositivo, pesquisas na área de processamento e estabilidade devem ser realizadas. Neste trabalho, estudou-se uma aplicação dessa tecnologia de OPVs em condições reais de funcionamento, isto é, fora do ambiente controlado de laboratório, em meio urbano. Foi realizada a caracterização elétrica de OPVs comerciais, por meio da obtenção de curvas características de densidade de corrente por tensão ($J \times V$) em condições normais de irradiância, temperatura e umidade, ou seja, testes em ambiente externo. Foi realizada a deposição de uma tinta polimérica utilizada na indústria, que compõe a camada ativa de um OPV utilizando método de deposição por revestimento, método que pode ser facilmente adaptável para produção em larga escala em modo de revestimento rolo pra rolo. Além disso, foram feitas análises através de *software* de monitoramento da micro usina fotovoltaica instalada no campus politécnico operando no modo integrado à rede elétrica, da potência de energia gerada e injetada na rede elétrica. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os OPVs são uma opção viável de geração de energia, apresentando um desempenho considerável e diversificando a utilização de fotovoltaicos como fonte de energia, além de que foi possível identificar os fatores que influenciam no desempenho dos OPVs ao longo do período analisado.

Palavras-chave: Dispositivos fotovoltaicos orgânicos, OPVs, testes *outdoor*, deposição por revestimento, desempenho dos OPVs, micro usina fotovoltaica.

ABSTRACT

Regarding the global energy needs and the importance of emitting less greenhouse gases, the study on ways to generate energy by renewable and clean sources has been developed. The organic photovoltaic devices (OPVs) have been attracting industrial and academic interest due to their flexibility, semi-transparency and innovative products. However, to make it an attractive technology, research in the area of processing and stability must be done. In this work, we have studied an application of this OPVs technology in real operating conditions, i.e., outside the controlled laboratory environment, in an urban environment. The electrical characterization of commercial OPVs was performed by obtaining typical density current-voltage curve ($J \times V$) in normal conditions of irradiance, temperature and humidity, in other words, outdoor tests. The deposition of a polymeric ink used in industry, which makes up the active layer of an OPV using the slot-die coating deposition method, was carried out. This method can be easily adapted for large scale production in roll-to-roll printing mode. In addition, analyses were made through monitoring software of the micro photovoltaic plant installed on the polytechnic campus operating in grid-tie mode, of the power generated and injected into the electrical network. The results obtained in this work demonstrate that the OPVs are a viable option for power generation, presenting a reasonable performance, diversifying the use of photovoltaic as a source of energy. Furthermore, it was also possible to identify the factors that influence the performance of OPVs over the period analyzed.

Keywords: Organic Photovoltaic Devices, OPVs, outdoor tests, Slot-die Coating, performance of OPVs, micro photovoltaic plant.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. 1: Registro histórico do crescimento de consumo de energia no mundo de 2010 a 2018 e projeção de crescimento de consumo de energia de 2018 a 2050. A área vermelha representa os países que não participam da Organização de Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD) e a área em azul representa os países que participam da OECD. [1] | 19 |
| Figura 1. 2: Total anual de emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (GEE) (giga toneladas de CO ₂ equivalente por ano, GtCO ₂ -eq / ano) para o período 1970 até 2010 por gases: CO ₂ da combustão de combustíveis fósseis e processos industriais; CO ₂ proveniente de florestas e outros usos da terra (FOLU); metano (CH ₄); óxido nitroso (N ₂ O); gases fluorados abrangidos pelo Protocolo de Quioto (gases F). O lado direito mostra as emissões até 2010, usando alternativamente as emissões equivalentes de CO ₂ , ponderações baseadas nos valores do Segundo Relatório de Avaliação (SAR) do IPCC e AR5. As emissões equivalentes de CO ₂ neste relatório incluem o conjunto de gases de Kyoto (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O e gases F) calculada com base nos valores de 100 anos do Potencial de Aquecimento Global (GWP ₁₀₀) da SAR. O uso dos valores mais recentes do GWP ₁₀₀ do AR5 (barras à direita) resultaria em maiores emissões anuais totais de GEE (52 GtCO ₂ -eq / ano) de uma maior contribuição do metano, mas não altera significativamente a tendência de longo prazo. Retirado de [3]..... | 20 |
| Figura 1. 3: As imagens acima mostram o derretimento na calota de gelo da Eagle Island e foram adquiridas pelo Operational Land Imager (OLI) no Landsat 8 em 4 de fevereiro e 13 de fevereiro de 2020.[4]..... | 21 |
| Figura 1. 4 : Projeção do consumo de energia até o ano de 2050, por setores de setores industrial, de transporte, residencial e comercial. [1] | 21 |
| Figura 1. 5: Capacidade de geração de energia por fonte instalada no cenário de políticas públicas declaradas, 2000-2040. [8]..... | 22 |
| Figura 2. 1: Exemplos de polímeros conjugados: Poliacetileno (a), Politiofeno (b) e Poli (p-fenileno vinileno) (c). Na figura “S” representa átomos de enxofre.[30] | 27 |
| Figura 2. 2: Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais p_z formam a ligação π . [31]. | 27 |

| | |
|---|----|
| Figura 2. 3: Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante(*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ . [31] | 28 |
| Figura 2. 4: Diagrama de energia para (a) a molécula de benzeno. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de banda: HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado. Em (b) tem-se a idealização de uma cadeia infinita de PPV. Orbitais π assemelham-se à banda de valência e os orbitais π^* à banda de condução [31] | 29 |
| Figura 2. 5: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Retirado de [37] | 31 |
| Figura 2. 6: Espectro de absorção de um material e método para determinação E_g [42]. | 33 |
| Figura 2. 7: Exemplo de obtenção do E_g de um material semiconductor a partir do espectro de absorção deste material. Adaptado de [43] | 33 |
| Figura 2. 8: Representação esquemática de três tipos de éxcitons: a) éxciton Frenkel , b) éxciton intermediário, também chamado de éxciton de transferência de carga e c) éxciton Mott Wannier. Os círculos representam as unidades moleculares. [30] | 35 |
| Figura 2. 9: Representação dos níveis de energia de um “doador fraco” e um “aceitador forte”. [48] | 35 |
| Figura 2. 10: Diagrama de níveis de energia para a interface metal/semiconductor. A situação representada em (a) indica a formação de um contato retificador, com o aparecimento da barreira “Schottky”. Em (b) a situação é representada para a formação de um contato ôhmico. Na figura, n.v. significa nível de vácuo. [30] | 37 |
| Figura 2. 11: Diagrama de bandas esquemático para um polímero semiconductor com a espessura da camada igual ao comprimento da camada de depleção. Ilustração do potencial intrínseco V_i criado no polímero quando este é colocado em contato com os eletrodos. V_{apl} é a tensão aplicada, V_i é o potencial intrínseco devido a diferença de função trabalho dos eletrodos Φ_1 e Φ_2 , χ é a eletro afinidade do polímero, e ϕ_1 / ϕ_2 são as alturas de barreira para a injeção de buracos e elétrons, respectivamente. Na figura, n.v significa nível de vácuo. [51] | 38 |
| Figura 2. 12: Esquema de um dispositivo fotovoltaico orgânico (Adaptado de [55]) | 39 |
| Figura 2. 13: Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico. (Adaptado de [29]) | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 2. 14: Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob incidência de luz, um elétron (e^-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h^+) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo catodo e buracos, pelo anodo. Na figura, Φ_1 e Φ_2 representam as funções trabalho do anodo e do catodo, χ é a eletro afinidade, I_p é o potencial de ionização e E_g é a energia de banda proibida. Adaptado de [22] | 40 |
| Figura 2. 15: Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico Φ_2 /Polímero/ Φ_1 no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b), a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente. Na figura n.v. significa nível de vácuo.[59] | 41 |
| Figura 2. 16: Curva característica JxV de um OPV no escuro e sob iluminação. O ponto onde o produto entre a densidade de corrente e voltagem é maximizado ($J_{max} \times V_{max}$) resulta no ponto de potência máxima de saída do dispositivo..... | 42 |
| Figura 2. 17: DCE de uma célula solar. O circuito constitui-se dos seguintes componentes ideais: Uma fonte de corrente I_L , gerada pela luz incidente, um diodo que explica a dependência não linear com a tensão, um resistor em série R_s e um resistor em paralelo R_{sh} . Também é mostrado a queda de tensão V sobre um resistor de carga R_L e a corrente que passa por ele. As setas apontam na direção em que os buracos (corrente positiva) fluem, de acordo com os padrões de eletrônica. A corrente I é negativa se $V > V_{oc}$ e flui "para dentro" do dispositivo, caso contrário, é positivo. [52] | 45 |
| Figura 2. 18: Curva JxV sob iluminação, ilustrando os efeitos da resistência em série R_s e da resistência de shunt R_{sh} . [64] | 46 |
| Figura 2. 19: Representação de um dispositivo fotovoltaico em bicamada. [30] | 49 |
| Figura 2. 20: Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A. Os éxcitons formados por excitação óptica (i) no material doador, difundem até encontrar a interface D/A (ii). O elétron é transferido para o material aceitador, enquanto o buraco permanece no material doador (iii). O elétron é transportado entre moléculas do material aceitador (iv), assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (v). Figura adaptada de [72]. | 49 |
| Figura 2. 21: Esquema de um dispositivo com estrutura heterojunção indicando os materiais doadores (D) e aceitadores de elétrons (A).[30] | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 2. 22: Diagrama de energia de um dispositivo heterojunção de volume. Os éxcitons formados por excitação óptica no material doador (i) difundem até encontrar a interface D/A (ii). Ocorre a dissociação dos éxcitons por transferência de elétrons para as moléculas aceitadoras (iii). O elétron é transportado entre moléculas aceitadoras (iv e v) até ser coletado pelo eletrodo, assim como os buracos são transportados no material doador, gerando a fotocorrente (vi). Figura adaptada de [72]. | 50 |
| Figura 2. 23: Representação da estrutura química do fulereno C ₆₀ [75]. | 51 |
| Figura 2. 24: Estrutura química da molécula ITIC [75]. | 52 |
| Figura 2. 25: Definição do espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura extraída e adaptada de www.naveedurrehman.com . | 53 |
| Figura 2. 26: Espectro Solar de Radiação [37]. | 54 |
| Figura 2. 27: Representação do comportamento comum de degradação de um OPV. Adaptado de [37]. | 57 |
| Figura 2. 28: Esquema com as diferentes vias de permeação de água e oxigênio em um diagrama transversal de um encapsulamento para OPV. As setas verdes mais claras mostram permeação ortogonal, enquanto as setas verdes mais escuras indicam permeação lateral que pode ocorrer no adesivo ou ao nas interfaces. Adaptado de [103] | 60 |
| Figura 2. 29: Representação da deposição de filme fino rotação. [104]. | 60 |
| Figura 2. 30: Representação de deposição <i>drop-casting</i> . | 61 |
| Figura 2. 31: Ilustração do método de deposição por <i>slot-die</i> com o <i>slot-die head</i> com ranhura com um guia de menisco e o menisco. A) mostra o <i>slot-die head</i> inteira, enquanto B) é uma ilustração do fluxo de tinta ao redor da guia do menisco e da ponta do <i>slot-die head</i> . O tamanho e a forma do menisco são apenas ilustrativos. | 62 |
| Figura 2. 32: Exemplo das 3 peças de um <i>slot-die head</i> . A) a parte da frente do <i>slot-die head</i> com uma fenda, B) a lamina de aço como guia de menisco, C) a parte de trás do <i>slot-die head</i> . | 62 |
| Figura 3. 1: OPVs instalados na fachada do prédio de Ciências Exatas da UFPR operando no modo <i>grid-tie</i> . | 65 |
| Figura 3. 2: OPVs instalados no terraço do prédio de Ciências Exatas da UFPR operando no modo <i>grid-tie</i> . | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 3. 3: OPVs instalados na parte lateral da Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio, sendo o OPV da esquerda na foto o “OPV externo”, enquanto o OPV da direita na foto é o “OPV interno”. | 66 |
| Figura 3. 4: OPV instalado no terraço para fins de análise de desempenho deste trabalho. | 66 |
| Figura 3. 5: Esquema da instalação elétrica do projeto. | 69 |
| Figura 3. 6: a) Microinversor APSystems® QS1 e string box. b) uma representação da interface do software. | 69 |
| Figura 3. 7: Irradiância solar (vermelho) e número de fótons (preto) como função de comprimento de onda.[110]..... | 71 |
| Figura 3. 8: Impressora da FOM Technologies usada neste trabalho. | 72 |
| Figura 3. 9: a) Slot-die head e b) guia de menisco utilizado na deposição deste trabalho, com as dimensões de revestimento. | 72 |
| Figura 3. 10: Esquema do método de funcionamento do UV-VIS [111]. | 73 |
| Figura 3. 11: Espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-VIS 2401PC..... | 74 |
| Figura 3. 12: Ilustração do caminho óptico no interior do equipamento. FONTE: Horiba, inc. | 74 |
| Figura 3. 13: Espectrofotômetro de fotoluminescência. FONTE: Horiba, inc | 75 |
| Figura 4. 1: a) Filme V2 e b) Filme V3. | 78 |
| Figura 4. 2: Espectro de Absorção do Filme V2 e V3 a) em unidades de absorção e b) com intensidade de absorção normalizada. | 78 |
| Figura 4. 3: Espectro de Fotoluminescência do filme V2, utilizando o comprimento de onda de excitação de 620 nm e 677 nm. | 79 |
| Figura 4. 4: Curvas $J \times V$ características para o “OPV interno” para os testes <i>outdoor</i> sob iluminação. | 81 |
| Figura 4. 5: Curvas $J \times V$ características normalizadas para o “OPV interno” para os testes <i>outdoor</i> sob iluminação..... | 82 |
| Figura 4. 6: Curvas $J \times V$ características para o “OPV externo” para os testes <i>outdoor</i> sob iluminação. | 83 |
| Figura 4. 7: Curvas $J \times V$ características normalizadas para o “OPV externo” para os testes <i>outdoor</i> sob iluminação..... | 84 |
| Figura 4. 8: Curvas $J \times V$ características para o “OPV terraço” para os testes <i>outdoor</i> sob iluminação. | 85 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4. 9: Curvas $J \times V$ características normalizadas para o “OPV terraço” para os testes <i>outdoor</i> sob iluminação..... | 86 |
| Figura 4. 10: Curva característica $J \times V$ no escuro para o “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço”, realizada no dia 19 de março de 2020..... | 88 |
| Figura 4. 11: Curva característica $J \times V$ no escuro para o “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço”, realizada no dia 08 de junho de 2020. | 89 |
| Figura 4. 12: Comparativo de teste <i>outdoor</i> no escuro entre os dias 19 de março de 2020 e 08 de Junho de 2020, para os a) “OPV terraço”, b) “OPV janela”, c) “OPV externo” e d) “OPV interno”..... | 90 |
| Figura 4. 13: Comparativo normalizado de teste <i>outdoor</i> no escuro entre os dias 19 de março de 2020 e 08 de junho de 2020, para os a) “OPV terraço”, b) “OPV janela”, c) “OPV externo” e d) “OPV interno”..... | 92 |
| Figura 4. 14: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 27 de janeiro de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 94 |
| Figura 4. 15: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 27 de fevereiro de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 95 |
| Figura 4. 16: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 04 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 96 |
| Figura 4. 17: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 06 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 97 |
| Figura 4. 18: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 09 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 98 |
| Figura 4. 19: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 12 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 99 |
| Figura 4. 20: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 19 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 100 |
| Figura 4. 21: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 08 de junho de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente..... | 101 |
| Figura 4. 22: Variação mensal da Radiação Solar. Fonte: INMET..... | 102 |
| Figura 4. 23: Geração de Energia da Usina Fotovoltaica de janeiro a junho de 2020, com as médias compensadas de temperatura e horas de insolação por dia em cada um dos meses. Fonte: Microinverter Appsystem® e INMET, respectivamente..... | 103 |
| Figura 4. 24: Precipitação de chuva de janeiro a junho de 2020. Fonte: INMET.... | 104 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3. 1: Descrição dos painéis analisados | 67 |
| Tabela 4. 1: Protocolo ISOS escolhido para este trabalho | 80 |
| Tabela 4. 2: Parâmetros Fotovoltaicos extraídos das curvas características do “OPV interno” nos dias em que foram realizados os testes outdoor. | 81 |
| Tabela 4. 3: Parâmetros Fotovoltaicos extraídos das curvas características do “OPV externo” nos dias em que foram realizados os testes outdoor. | 83 |
| Tabela 4. 4: Parâmetros Fotovoltaicos extraídos das curvas características do “OPV terraço” nos dias em que foram realizados os testes outdoor. | 85 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|--|
| λ | Comprimento de onda |
| π | Orbital molecular pi ligante |
| π^* | Orbital molecular pi anti-ligante |
| σ | Orbital molecular sigma Ligante |
| σ^* | Orbital molecular sigma anti-ligante |
| AM | <i>Air mass</i> - massa de ar |
| AR5 | <i>Fifth Assessment Report</i> (Quinto Relatório de Avaliação) |
| a-Si | silício amorfo |
| CA | Corrente alternada |
| CC | Corrente continua |
| CdTe | Telureto de cádmio |
| CIGS | Diseleneto de cobre-índio-gálio |
| DCE | Diagrama de Circuito Equivalente |
| DSSC | <i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (Célula solar sensibilizada por corante) |
| E_g | <i>Bandgap</i> - Energia de banda proibida |
| EIA | <i>Energy International Administration</i> - Administração Internacional de Energia |
| FF | <i>Fill Factor</i> - Fator de Preenchimento |
| FTO | <i>Tin Oxide dopped with Fluorine</i> (Óxido de Estanho dopado com flúor) |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais alto ocupado) |
| IEA | <i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia) |
| IPCC | <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas) |
| IR | Radiação Infravermelha |
| I_{sc} | Corrente de Curto Circuito |
| ISOS | <i>International Summit on Organic Solar Cell Stability</i> (Cúpula Internacional sobre Estabilidade Orgânica de Células Solares) |
| ITO | <i>Indium Tin Oxide</i> (Óxido de Índio Estanho) |
| J_0 | Densidade de corrente de saturação do diodo |
| J_{ph} | Densidade de foto corrente |
| J_{sc} | Densidade de corrente de Curto Circuito |

| | |
|----------|---|
| LUMO | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais baixo desocupado) |
| OECD | <i>Organization for Economic Cooperation and Development</i> (Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico) |
| OPV | <i>Organic Photovoltaics</i> (Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos) |
| PCE | Eficiência de Conversão de Potência |
| P_{in} | Potência de luz incidente |
| R_s | Resistor em Série |
| R_{sh} | Resistor de Shunt- resistor em paralelo |
| UV | radiação ultravioleta |
| VIS | Luz Visível |
| V_{oc} | Tensão de circuito aberto |
| WVTR | <i>Water Vapor Transmission Rate</i> (taxa de permeação de vapor de água) |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | APRESENTAÇÃO..... | 19 |
| 2 | INTRODUÇÃO | 26 |
| 2.1 | SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS..... | 26 |
| 2.1.1 | Processos ópticos..... | 29 |
| 2.1.2 | Éxciton | 34 |
| 2.1.3 | Copolímeros | 35 |
| 2.1.4 | Interface metal/ semicondutor | 36 |
| 2.2 | DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS | 38 |
| 2.2.1 | Tensão de circuito aberto (V_{oc}) e corrente de curto circuito (I_{sc})..... | 41 |
| 2.2.2 | Curva característica J X V | 42 |
| 2.2.3 | Diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico | 44 |
| 2.2.4 | Interpretação física da tensão de circuito aberto | 47 |
| 2.2.5 | Dispositivos em heterojunção..... | 48 |
| 2.2.6 | Dispositivos baseados em não-fulerenos..... | 51 |
| 2.2.7 | Radiação solar..... | 52 |
| 2.3 | DEGRADAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS | 56 |
| 2.3.1 | Mecanismos de degradação | 56 |
| 2.3.2 | Encapsulamento | 59 |
| 2.4 | FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS- MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO | 60 |
| 2.4.1 | Deposição por rotação (<i>spin-coating</i>) | 60 |
| 2.4.2 | Deposição simples (<i>drop- casting</i>) | 61 |
| 2.4.3 | Deposição por revestimento (<i>slot-die coating</i>) | 62 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 64 |
| 3.1 | PAINÉIS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS COMERCIAIS..... | 64 |
| 3.2 | TESTES REALIZADOS EM CONDIÇÕES <i>OUTDOOR</i> | 67 |
| 3.3 | MONITORAMENTO DA MICRO USINA FOTOVOLTAICA OPERANDO NO MODO <i>GRID-TIE</i> | 68 |
| 3.4 | MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS..... | 70 |
| 3.5 | MEDIDAS ÓPTICAS..... | 73 |
| 3.5.1 | Espectroscopia de absorção em uv-vis..... | 73 |
| 3.5.2 | Espectroscopia de fotoluminescência | 74 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 76 |
| 4.1 | FILMES PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE <i>SLOT-DIE COATING</i> | 76 |
| 4.2 | TESTES <i>OUTDOOR</i> | 80 |
| 4.2.1 | Teste <i>outdoor</i> sob iluminação | 80 |
| 4.2.2 | Teste <i>outdoor</i> no escuro..... | 87 |
| 4.3 | MONITORAMENTO DA MICRO USINA FOTOVOLTAICA- SOFTWARE.... | 92 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 106 |
| 5.1 | RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 107 |
| | REFERÊNCIAS..... | 108 |

1 APRESENTAÇÃO

Com o crescimento da população mundial e o desenvolvimento econômico, a demanda por energia cresce a cada ano. Segundo o caso de referência da Administração de Informações Energéticas (*Energy International Administration- EIA*), a maioria dos aumentos no consumo de energia vem de países não pertencentes à Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico (*Organization for Economic Cooperation and Development - OECD*), onde há forte crescimento econômico, maior acesso à energia comercializada e um rápido crescimento populacional. Portanto, a previsão é de que o consumo de energia aumente cerca de 70% entre 2018 a 2050 em países que não participam da OECD (non-OECD), e aumente cerca de 15% em países da OECD, de modo que o crescimento do consumo de energia seja de cerca de 50% no mundo, conforme mostra a figura 1.1.[1, 2]

Consumo mundial de energia
Quatrilhão de BTU (Unidade Térmica Britânica)

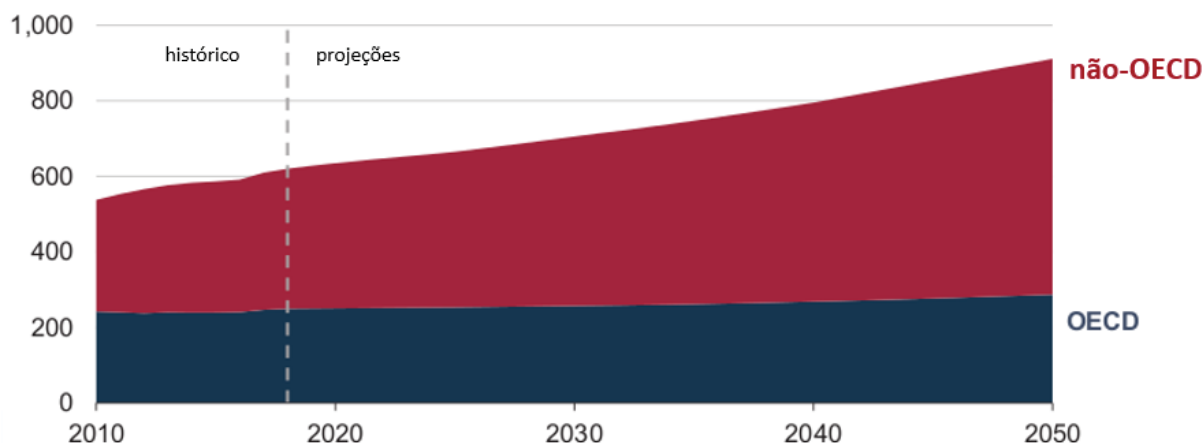


Figura 1. 1: Registro histórico do crescimento de consumo de energia no mundo de 2010 a 2018 e projeção de crescimento de consumo de energia de 2018 a 2050. A área vermelha representa os países que não participam da Organização de Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD) e a área em azul representa os países que participam da OECD. [1]

Atualmente, a maior parte da energia que consumimos provém de fontes não renováveis de energia: por queima de combustível fóssil, que causa a emissão de dejetos poluentes ou tóxicos e é uma das causas de emissão de CO₂ – um dos maiores causadores do efeito estufa. Esse desenvolvimento humano insustentável é

refletido no acúmulo de emissões globais antropogênicas de CO₂ devido à silvicultura ou a outros usos da terra, além da queima de combustíveis fósseis, como já citado (figura 1.2) [3].

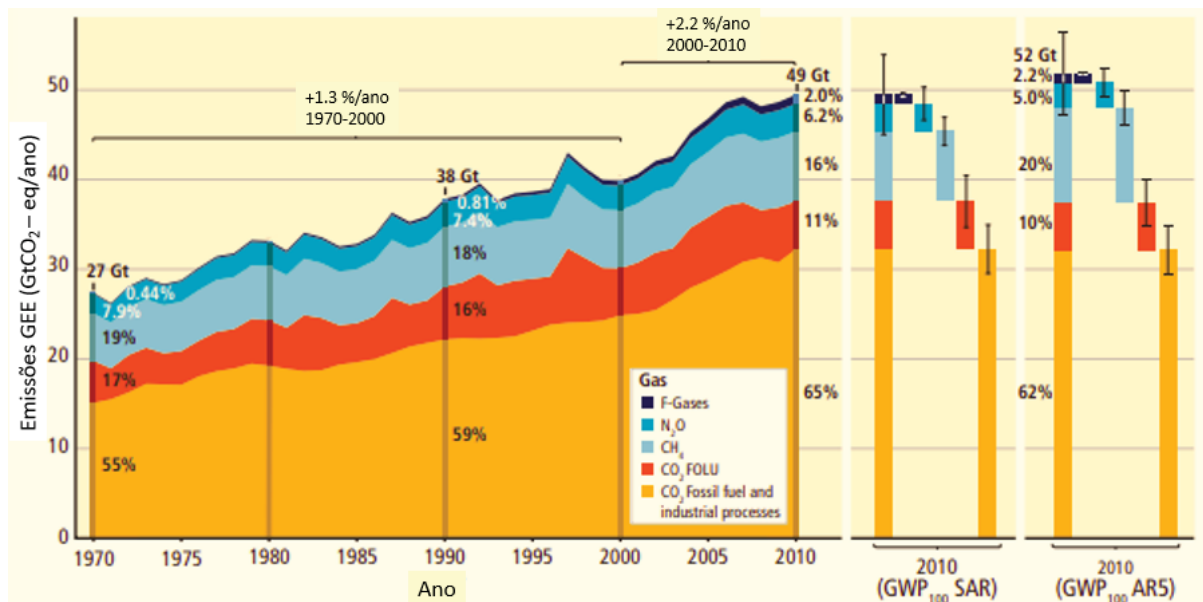


Figura 1. 2: Total anual de emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (GEE) (giga toneladas de CO₂ equivalente por ano, GtCO₂-eq / ano) para o período 1970 até 2010 por gases: CO₂ da combustão de combustíveis fósseis e processos industriais; CO₂ proveniente de florestas e outros usos da terra (FOLU); metano (CH₄); óxido nitroso (N₂O); gases fluorados abrangidos pelo Protocolo de Quioto (gases F). O lado direito mostra as emissões até 2010, usando alternativamente as emissões equivalentes de CO₂, ponderações baseadas nos valores do Segundo Relatório de Avaliação (SAR) do IPCC e AR5. As emissões equivalentes de CO₂ neste relatório incluem o conjunto de gases de Kyoto (CO₂, CH₄, N₂O e gases F) calculada com base nos valores de 100 anos do Potencial de Aquecimento Global (GWP₁₀₀) da SAR. O uso dos valores mais recentes do GWP₁₀₀ do AR5 (barras à direita) resultaria em maiores emissões anuais totais de GEE (52 GtCO₂-eq / ano) de uma maior contribuição do metano, mas não altera significativamente a tendência de longo prazo. Retirado de [3]

Esse quadro atual é uma séria ameaça ao ecossistema mundial. No quinto relatório de avaliação (AR5) do Painel Intergovernamental das Nações Unidas sobre Mudança Climática (IPCC), é estimado que um aumento de temperatura entre 1,1°C e 6,4°C ocorra até o final deste século. Neste ano de 2020, no dia 06 de fevereiro, foi registrado um novo recorde de temperatura na região da Antártida, de 18,3°C, período quente causou derretimento generalizado nas geleiras próximas (figura 1.3) [4].

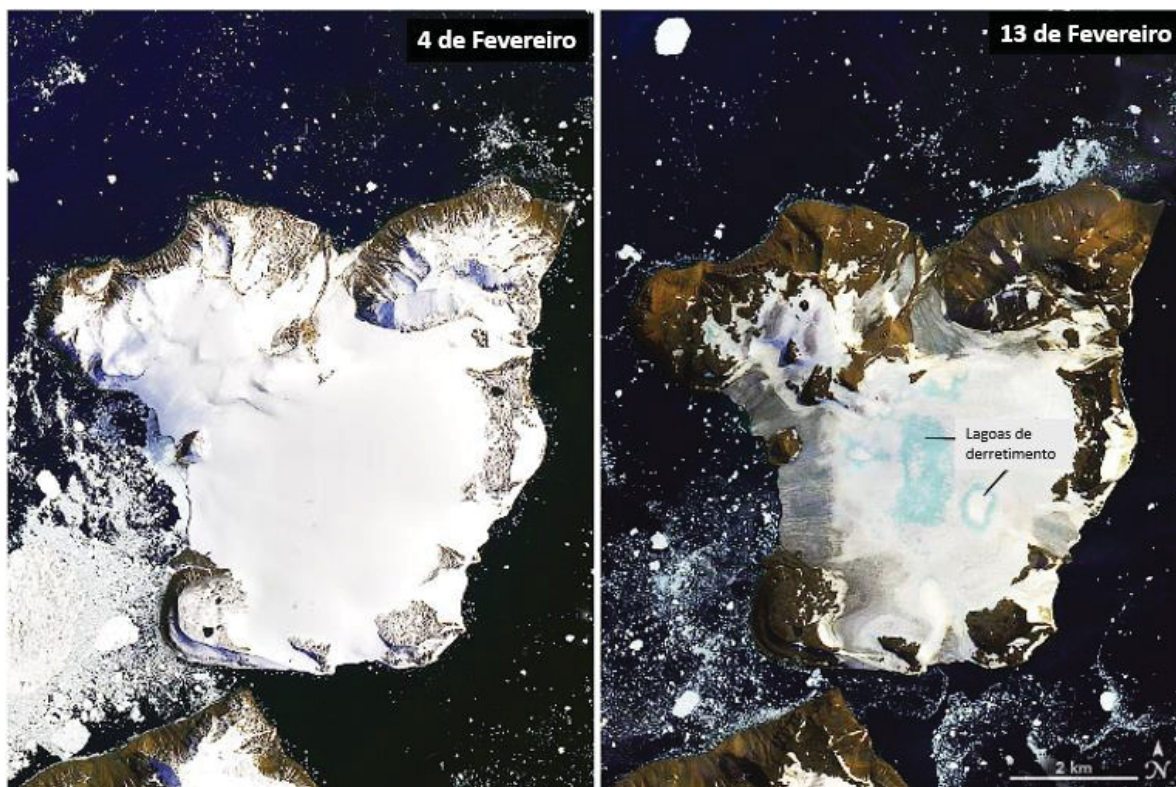


Figura 1. 3: As imagens acima mostram o derretimento na calota de gelo da *Eagle Island* e foram adquiridas pelo *Operational Land Imager (OLI)* no *Landsat 8* em 4 de fevereiro e 13 de fevereiro de 2020.[4]

Estatísticas mostram que o consumo de energia tende a crescer cada vez mais nos próximos anos nos setores industrial, de transporte, residencial e comercial (figura 1.4). Para sustentar o atual desenvolvimento tecnológico da sociedade humana como um todo, devemos pensar em outras formas de gerar energia, utilizando recursos renováveis e fontes de energia limpa, evitando que mais problemas sejam gerados pela emissão de gases do efeito estufa.

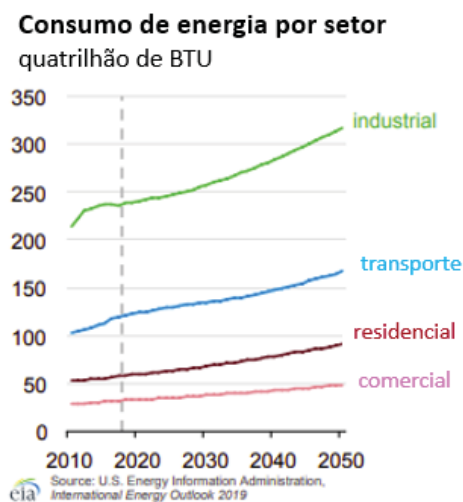


Figura 1. 4 : Projeção do consumo de energia até o ano de 2050, por setores de setores industrial, de transporte, residencial e comercial. [1]

Existem muitas fontes de energia limpas e renováveis disponíveis, como a energia eólica, maremotriz, geotérmica, hidráulica e solar. Dentre as várias fontes de energia renováveis, a energia solar é a que se apresenta com mais abundância e com grande potencial de uso. Recebemos todos os dias radiações eletromagnéticas do Sol, cuja a irradiância varia de acordo com o período do ano e o local, ainda assim equivale a cerca de 23000 TW por ano de energia, que poderá ser consumida ao longo do ano [5, 6].

O Sol emite radiação para a Terra na faixa do espectro de luz do ultravioleta ao infravermelho. Essa energia pode ser convertida em energia elétrica através de dispositivos fotovoltaicos, por meio da absorção dos fótons ou através de dispositivos termoelétricos que geram energia através da mudança de temperatura causada pela radiação infravermelha emitida pelo Sol. A principal tecnologia empregada atualmente são os painéis solares fotovoltaicos, que consistem em uma aplicação do efeito fotovoltaico, com o maior potencial de geração de energia em longo prazo (figura 1.5) [7,8].

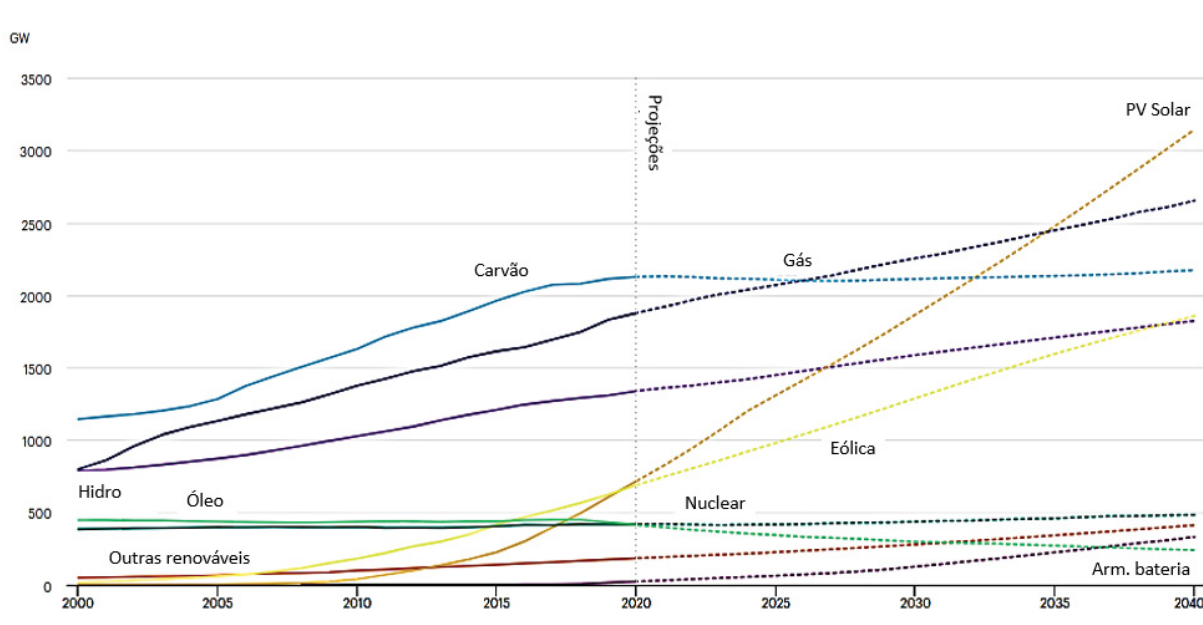


Figura 1. 5: Capacidade de geração de energia por fonte instalada no cenário de políticas públicas declaradas, 2000-2040. [8]

A figura 1.5 mostra a capacidade de geração de algumas fontes de energia. A taxa anual de crescimento do fornecimento de energia solar fotovoltaica é a mais

alta entre outras fontes renováveis, pois painéis solares – em comparação com as outras fontes – são de rápida instalação, sem ruído, com investimento inicial relativamente baixo, e os custos para instalação vêm caindo a cada ano [9, 10, 11]. Em países com maior incidência solar durante o ano, como o Brasil, a utilização de painéis fotovoltaicos já é uma realidade, porém ainda necessita de pesquisa e investimentos de mercado. Como visto na projeção feita pela Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency- IEA*), os painéis fotovoltaicos são os principais candidatos à geração de eletricidade em escala de terawatt para 2040 [8].

O efeito fotovoltaico, que proporcionou o desenvolvimento da tecnologia de painéis fotovoltaicos, foi apresentado pela primeira vez por Alexandre Edmond Becquerel, em 1839, quando Becquerel conseguiu gerar tensão e corrente iluminando uma solução ácida de cloreto de prata conectado a eletrodos de platina. Contudo, a utilização desse efeito para desenvolvimento de tecnologias utilizadas fora de laboratório teve seu início nos laboratórios Bell em 1953, com a produção da primeira célula solar de silício, com eficiência em torno de 6%. Essa célula era usada somente em satélites e aplicações espaciais devido ao alto custo de produção. Em 1956, a eletricidade produzida pelo painel fotovoltaico custava em torno de U\$300 (dólares) por watt [12]. Atualmente existem outras tecnologias de painéis fotovoltaicos e geralmente são divididas em três gerações [13,14,15].

A primeira geração de painéis fotovoltaicos corresponde às células solares baseadas em silício monocristalino ou policristalino dopado com boro ou fósforo como material semicondutor. Em laboratório, as eficiências registradas são de 25,6% para células de silício monocristalino e de 20,8% para células policristalinas [16]. Em larga escala, o registro de eficiência de painéis fotovoltaicos de silício é cerca de 18 a 22% [17], com tempo de vida de aproximadamente 20 anos. Os painéis fotovoltaicos de silício monocristalino têm limitações no processo de geração de energia [18], que exige que os dispositivos tenham espessuras na faixa de centenas de micrômetros para absorver luz suficiente, o que limita a flexibilidade e exige grandes quantidades de material. Outra desvantagem é a necessidade de silício de alta pureza na fabricação, que é produzido com processos caros de alta energia. O alto consumo de energia na fabricação também significa que o tempo de retorno de energia gasta para um sistema fotovoltaico de primeira geração varia de 1,5 a alguns anos, dependendo do tipo de módulo e da localização geográfica, de forma que o retorno de energia investida é demorado [17].

Para solucionar alguns dos problemas enfrentados pelos painéis fotovoltaicos da primeira geração, foram desenvolvidos painéis fotovoltaicos de filmes finos para instaurar a segunda geração de painéis fotovoltaicos. Esses painéis consistem em silício amorfo (a-Si), diseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe), que possuem uma alta absorção de fótons, o que possibilita uma camada ativa mais fina (consequentemente, menos custo do material) para absorver uma quantidade significativa de luz incidente. As células solares CdTe têm um recorde de eficiência em laboratório de 21%, CIGS 20,5%, enquanto o silício amorfo possui cerca de 12% de eficiência; em larga escala, a eficiência das células solares de filme fino varia de 7% (a-Si) a 16,3% (CdTe) [19]. No entanto, cádmio, telúrio, índio e gálio são elementos muito escassos e altamente tóxicos, elevando, assim, os preços desses painéis fotovoltaicos [19].

A terceira geração de painéis fotovoltaicos engloba todas as tecnologias emergentes, que ainda estão em desenvolvimento, com pouca ou nenhuma aplicação comercial. Entre essas tecnologias estão as células solares de pontos quânticos, células solares sensibilizadas por corantes (*Dye Sensitized Solar Cell*- DSSC), células solares de perovskita e os painéis solares fotovoltaicos orgânicos (*Organic Photovoltaic* -OPV), baseadas em semicondutores orgânicos.

O desenvolvimento de OPV, em geral, tem foco na utilização de materiais abundantes, menos tóxicos e com processo de fabricação barato, assim como com maior projeção de aumento de eficiência, sendo possível utilizar estes OPVs em outros locais de instalação, como, por exemplo, janelas e superfícies curvas. Ou seja, os OPVs se tornam uma alternativa de geração de energia complementar aos painéis de silício já presentes no mercado. Atualmente, o recorde de eficiência em laboratório do OPV é de 18% e, em larga escala, a eficiência de OPV produzido por processo industrial apresenta valores bem menores, em torno de 7% [20, 21].

Muitas pesquisas estão sendo feitas sobre OPV, principalmente no âmbito da adaptação da produção em laboratório para a pesquisa de produção em larga escala, voltada para a realidade da indústria e que busca técnicas e materiais que facilitem essa adaptação. Afinal, foi apenas no início dos anos 80 que as primeiras células solares baseadas em polímeros foram desenvolvidas [22,23]. A primeira grande inovação ocorreu em 1986, quando Tang produziu um dispositivo fotovoltaico em bicamada. Em 1992, Heeger *et al.* registraram a transferência de elétrons fotoinduzida de um polímero para um fulereno [24]. Em 1995, o mesmo grupo registrou o primeiro

dispositivo em heterojunção em massa (BHJ), no qual a camada ativa era uma mistura de polímero e fulereno e teve uma eficiência de 2,9% [25]. Essa foi uma descoberta importante e levou a uma grande mudança nas pesquisas em OPV, com um crescimento exponencial de publicação de artigos nessa área [26]. Nos últimos anos, o processo rápido e eficaz dos não-fulerenos vem sendo de grande interesse de pesquisa [27,28].

Neste trabalho, será analisado o desempenho de OPVs produzidos na indústria. Esses OPVs estão disponíveis no mercado e foram desenvolvidos e produzidos por indústria localizada no Brasil, a Sunew, *spin off* da CSEM Brasil. Os painéis foram fornecidos através de um projeto da Companhia Paranaense de Energia (COPEL). Também será analisada a deposição de uma camada ativa utilizando um método de deposição por revestimento que é utilizado na indústria, o *slot-die coating*, com o objetivo de testar a utilização desse método para entender as dificuldades e diferenças oriundas de técnicas de impressão em larga escala.

2 INTRODUÇÃO

Através do conhecimento sobre o efeito fotovoltaico, foi desenvolvida a tecnologia das células solares fotovoltaicas, que utiliza a luz solar como meio de gerar energia elétrica. Para compreender como ocorre essa conversão de energia em um dispositivo fotovoltaico orgânico, faz-se necessário apresentar alguns conceitos básicos sobre polímeros semicondutores, que desempenham o papel principal em seu funcionamento. Também serão apresentados os princípios de operação do dispositivo e os métodos de caracterização. Serão discutidos os principais parâmetros obtidos na caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos e os fenômenos de sua degradação.

2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Quando há moléculas muito grandes que possuem mais de uma centena de átomos encadeados, essas moléculas adquirem propriedades com características próprias, gerais, sendo denominadas macromoléculas. [29] Os polímeros são uma classe de macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. A palavra “polímeros” advém de “poli”, que significa muitos, e “meros”, que significa partes. A estrutura de um polímero consiste em uma cadeia constituída por muitas unidades repetitivas. As unidades que se repetem ao longo da cadeia polimérica são chamadas de *meros*, que são unidades químicas ligadas por ligações covalentes, regularmente repetidas ao longo da cadeia.

Polímeros semicondutores são um tipo de polímeros conjugados, os quais têm por principal característica a alternância entre ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia, como mostra a figura 2.1.

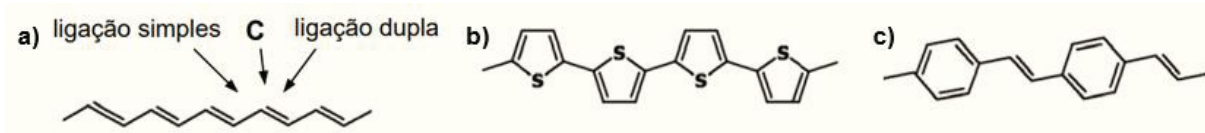


Figura 2. 1: Exemplos de polímeros conjugados: Poliacetileno (a), Politiofeno (b) e Poli (p-fenileno vinileno) (c). Na figura “S” representa átomos de enxofre.[30]

Como base de polímeros orgânicos, temos o carbono, cuja distribuição eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Tem-se a hibridização dos elétrons de valência como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons $2s$ com o orbital $2p$, resultando em três diferentes estados de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . O estado sp^3 é o mais comum, ocorre em polímeros saturados, onde todos os elétrons de valência realizam ligações covalentes simples. O átomo de carbono tem quatro átomos vizinhos nessa configuração, e as ligações são denominadas “ligações σ ” ou “ligações π ”.

Em polímeros conjugados, os elétrons de valência sofrem hibridização, formando orbitais moleculares do tipo sp^2 , nos quais é possível realizar duas ligações simples e uma dupla. Dessa forma, nas ligações carbono-carbono, existem três orbitais híbridos sp^2 localizados no mesmo plano e um orbital remanescente p_z , não híbrido, perpendicular a esse plano.

Sendo assim, três dos quatro elétrons da camada de valência do carbono formam orbitais híbridos sp^2 , e o quarto elétron permanece em um orbital tipo p_z , perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . A sobreposição dos orbitais sp^2 adjacentes possibilita uma ligação do tipo σ . A sobreposição entre dois orbitais p_z adjacentes possibilita uma ligação do tipo π . A figura 2.2 representa a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais p_z forma a ligação π e uma ligação σ é formada entre orbitais sp^2 no plano.

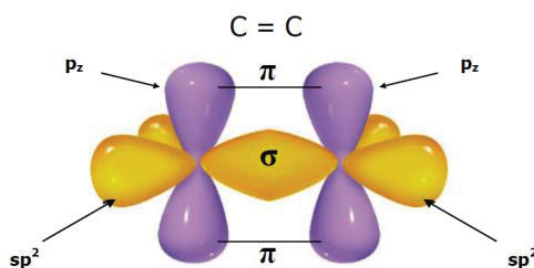


Figura 2. 2: Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais p_z formam a ligação π . [31].

Os orbitais moleculares podem ser aproximados pela combinação linear dos orbitais atômicos, que forma uma interferência construtiva das funções de onda eletrônicas e uma interferência destrutiva entre elas. Quando as funções de onda eletrônicas dos orbitais que participam das ligações químicas realizam uma sobreposição construtiva, um orbital “ligante” é gerado, e quando a sobreposição é destrutiva, um orbital “antiligante” é gerado (o símbolo * irá denotar ligações antiligantes). No estado fundamental de uma hibridização sp^2 , os orbitais ligantes estão ocupados e os orbitais antiligantes desocupados [29].

A figura 2.3 mostra os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação entre dois carbonos.

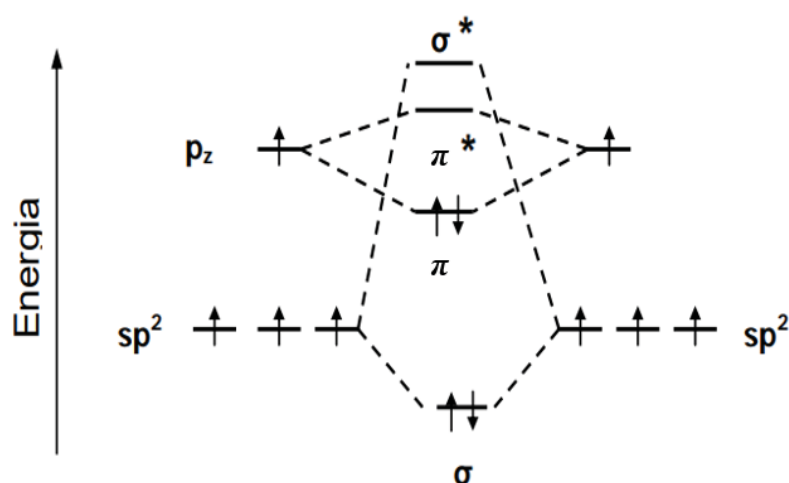


Figura 2. 3: Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante(*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ . [31]

A diferença de energia entre os orbitais π e π^* é menor que a diferença de energia entre os orbitais σ e σ^* , indicando que ligações π são mais fracas que ligações σ . A ligação π caracteriza um estado mais deslocalizado, ou seja, que se estende ao longo de mais de um átomo adjacente e possibilita uma distribuição de estados eletrônicos, similar a uma estrutura de bandas, quando há a ligação de muitos átomos (figura 2.4 a). Esse tipo de formação de bandas proporciona uma característica metálica ou semicondutora ao polímero conjugado, dependendo se há ou não bandas preenchidas.

No estado π , o último nível ocupado está relacionado ao orbital molecular mais alto ocupado, o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*- orbital molecular

ocupado mais alto). O primeiro nível desocupado do estado π^* está relacionado ao orbital molecular mais baixo desocupado, o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*- orbital molecular desocupado mais baixo).

Em semicondutores inorgânicos, definimos a energia de banda proibida, *bandgap* (E_g), como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Como forma de comparação entre semicondutores inorgânicos e orgânicos, para semicondutores orgânicos, as interações entre orbitais π (ocupados) equivalem à banda de valência e as interações entre orbitais π^* (desocupados) equivalem a banda de condução (figura 2.4 b). Por isso, é definido o E_g como a diferença entre HOMO e LUMO para semicondutores orgânicos [29,32].

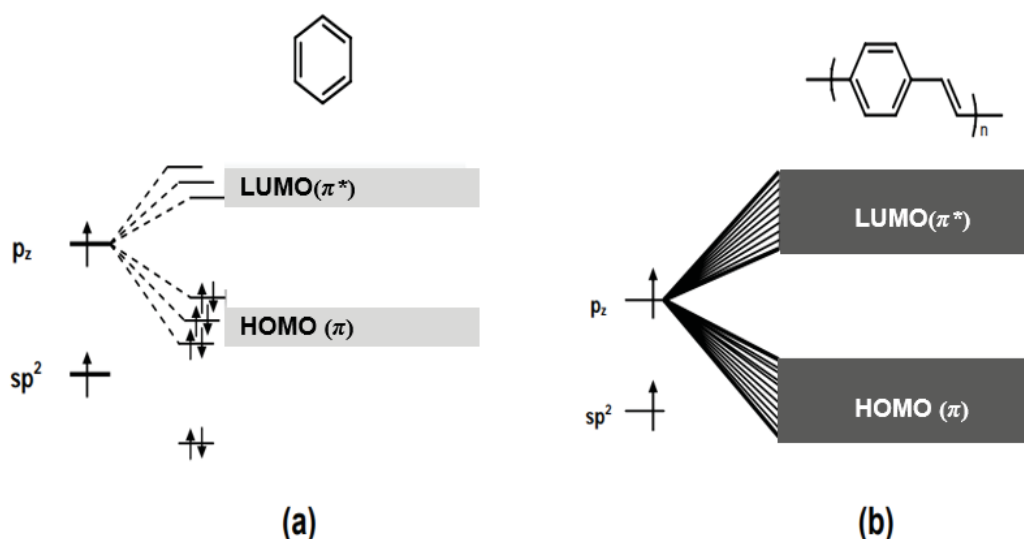


Figura 2. 4: Diagrama de energia para (a) a molécula de benzeno. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de banda: HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado. Em (b) tem-se a idealização de uma cadeia infinita de PPV. Orbitais π assemelham-se à banda de valência e os orbitais π^* à banda de condução[31]

2.1.1 Processos ópticos

Quando um elétron em um estado energético é excitado por um fóton incidente e, a partir disso, passa a ocupar um estado desocupado de maior energia, deixando um buraco positivamente carregado no estado energético inicial, ocorre então o que chamamos de processo de absorção. O par formado por esse elétron e buraco é chamado éxciton. O éxciton criado nesse processo pode sofrer separação de cargas

livres, difundir através do semicondutor, ou recombinar de maneira radiativa ou não radiativa. O processo no qual o éxciton libera um fóton ao decair para um estado de energia mais estável é chamado de fotoluminescência. [33,34]

Em polímeros semicondutores, como já visto, temos um sistema π conjugado, apresentando forte fotoluminescência devido à foto-excitação de elétrons do nível HOMO para o LUMO [31]. Na região do visível, os espectros de absorção e emissão apresentam características específicas.

A figura 2.5 ilustra alguns processos ópticos, que podem ocorrer em sistemas moleculares conjugados. Os processos de decaimento podem ocorrer por várias rotas. Além das transições radiativas, ocorrem as transições não radiativas, fornecendo energia em forma de torção e vibração molecular.

Quando há a incidência de fótons com energia maior ou igual à energia de *bandgap* do material, um elétron é elevado do estado fundamental (S_0) para um estado mais excitado (S_1 ou outros níveis vibracionais de S_1) (1). Os elétrons excitados decairão novamente para níveis de S_1 por relaxação (2). Os elétrons que foram elevados a um estado eletrônico excitado mais alto retornam ao estado mais baixo por conversão interna (3). A partir do estado S_1 , alguns elétrons retornam para o estado fundamental S_0 sem emitir um fóton (extinção) (4). Os elétrons irão emitir um fóton (fluorescência) conforme retornam ao estado S_0 , processo que geralmente é rápido (por volta de 0,5 a 20 ns) (5). Os elétrons serão transferidos para um estado tripleto (T_1), através de um processo conhecido por cruzamento de intersistema (6), no qual pode ser emitido um fóton (fosforescência) quando retornam ao estado S_1 , o que ocorre lentamente e pode levar milissegundos a horas (7) [35].

A distância entre os picos de absorção e emissão é chamada de deslocamento de Stokes, quando há deslocamento de energia [36]. Essa mudança ocorre porque a luz absorvida geralmente se transforma em outro tipo de energia através da relaxação, antes de ser reemitida por fluorescência ou fosforescência com menor comprimento de onda. [31].

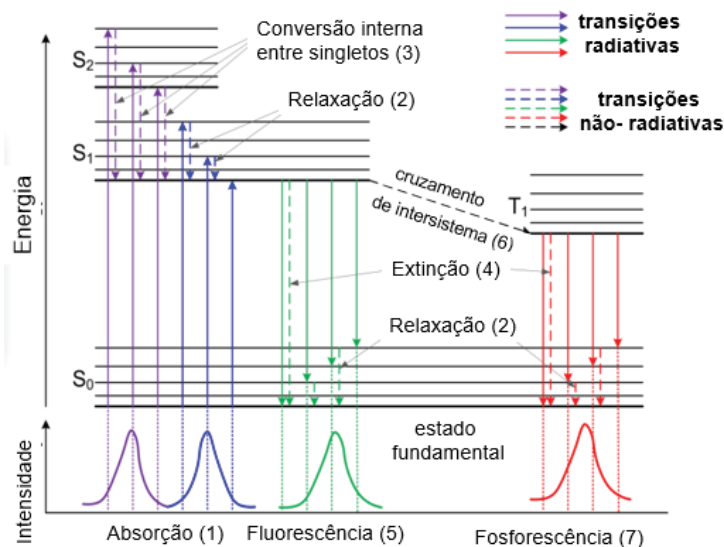


Figura 2. 5: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Retirado de [37]

Técnicas de espectroscopia óptica são úteis para analisar transições eletrônicas, propriedades estruturais e morfológicas do material polimérico. A técnica de espectroscopia de absorção, na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), analisa a interação da radiação eletromagnética com o material, a fim de obter informações óticas a respeito da estrutura do material. Como já dito, quando há a incidência de fótons sobre o material, ocorre uma absorção de energia, que é quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre os estados excitados e fundamentais.

As características essenciais no estudo de bandas de absorção são o valor de comprimento de onda em que há a máxima absorção de energia e sua intensidade. Esse pico de absorção refere-se ao comprimento de onda da radiação cuja energia coincide com a necessária para que aconteça a transição eletrônica, e a intensidade está sujeita à interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico [38].

O coeficiente de absorção de um material α é definido como a razão entre a intensidade da radiação absorvida e a radiação incidente e pode ser expresso em função do coeficiente de transmissão T do material, (ou a transmitância), pela Eq. 2.1, considerando a ausência de espalhamento, reflexão e luminescência[39]:

$$\alpha = 1 - T \quad . \quad 2.1$$

Portanto, a radiação incidente pode ser transmitida ou absorvida (não levando em consideração casos de reflexão). A transmitância é definida como a razão entre a quantidade de luz que passa pelo material (I) e a quantidade de luz que incide no material (I_0), pela Eq. 2.2:

$$T = \frac{I}{I_0} . \quad 2.2$$

A absorbância pode ser relacionada com a transmitância pela Eq 2.3:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} . \quad 2.3$$

Como já foi apresentado, no processo de absorção de luz, os elétrons são excitados para estados de energia disponíveis. O menor valor de energia para o qual ocorre absorção corresponde à E_g de um material semiconductor, ou energia de banda proibida do material. Para estimar E_g a partir do espectro de absorção, a equação de Tauc pode ser utilizada [40]:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) . \quad 2.4$$

onde A é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência de onda, E_g é a energia de banda proibida e n é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no material.

Considerando $n = 2$ para semicondutores orgânicos, podemos reescrever a Eq. 2.4 na forma da Eq. 2.5 [41]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} - \frac{\alpha^2}{A} \left(\frac{hc}{\lambda} \right)^2 . \quad 2.5$$

Determina-se então o comprimento de onda da absorção fundamental, obtido através do ponto de inflexão da curva de absorbância (Figura 2.6). Podemos encontrar o valor de E_g do material:

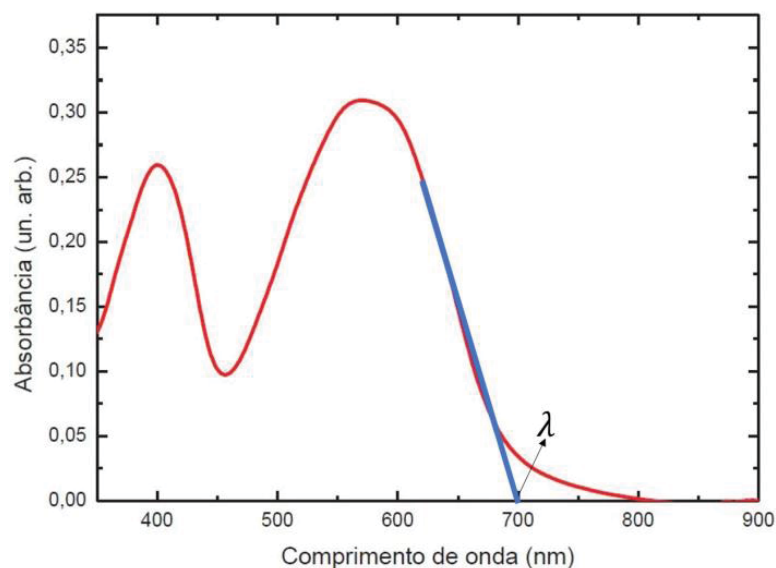


Figura 2. 6: Espectro de absorção de um material e método para determinação E_g [42].

Outro método para estimar E_g do material consiste na conversão dos comprimentos de onda em unidades de energia, elétron-volts (eV). Assim, a partir do gráfico do coeficiente de absorção em função da energia, ajusta-se uma reta tangente ao princípio da curva, que corresponde ao valor de E_g , conforme mostra a figura 2.7:

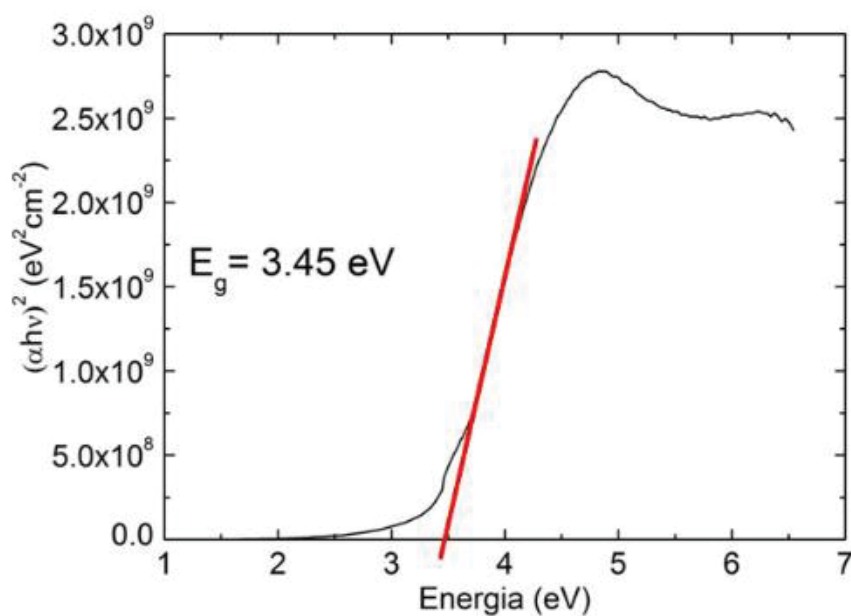


Figura 2. 7: Exemplo de obtenção do E_g de um material semiconductor a partir do espectro de absorção deste material. Adaptado de [43]

A partir do fenômeno descrito no processo (5) na figura 2.5, ocorre a emissão de um fóton, cuja análise contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais são característicos de cada material e tornam seu espectro de emissão uma identidade única. No caso de emissão de luz, esse processo é chamado de fotoluminescência.

A análise de fotoluminescência, junto à análise de absorção em UV-VIS, dos materiais possíveis de serem usados em fotovoltaicos orgânicos oferece informações quanto à resposta ótica desses materiais. Propicia também a análise da eficiência dos filmes feitos para aplicação em dispositivos e o estudo da sua degradação, analisando a mudança da intensidade das bandas.

2.1.2 Éxciton

Em semicondutores orgânicos, quando um fóton é absorvido, promove-se um elétron do HOMO para o LUMO. A vacância deixada pelo elétron no HOMO cria um buraco positivamente carregado. A atração entre o elétron e buraco ocorre por meio de forças coulombianas, o que se torna um par elétron-buraco, denominado éxciton.

Em semicondutores inorgânicos, o par elétron-buraco é denominado “éxciton Mott-Wannier” [44,45], e a distância entre elétron e buraco é maior que o espaçamento entre cada célula unitária. Em semicondutores orgânicos, a constante dielétrica tem valores baixos, de modo que a interação de Coulomb entre o elétron e o buraco torna-se muito forte e os éxcitons tendem a ser menores; do mesmo tamanho que uma célula unitária (unidade molecular), esses são chamados de “éxcitons moleculares ou éxcitons Frenkel”. Quando os éxcitons se encontram sobre poucas unidades moleculares adjacentes, são denominados de “éxcitons de transferência de cargas”. [46]

A figura 2.8 mostra um esquema dos três tipos de éxcitons apresentados. Em polímeros semicondutores, os éxcitons desempenham o papel principal nos processos de luminescência e foto geração de corrente.

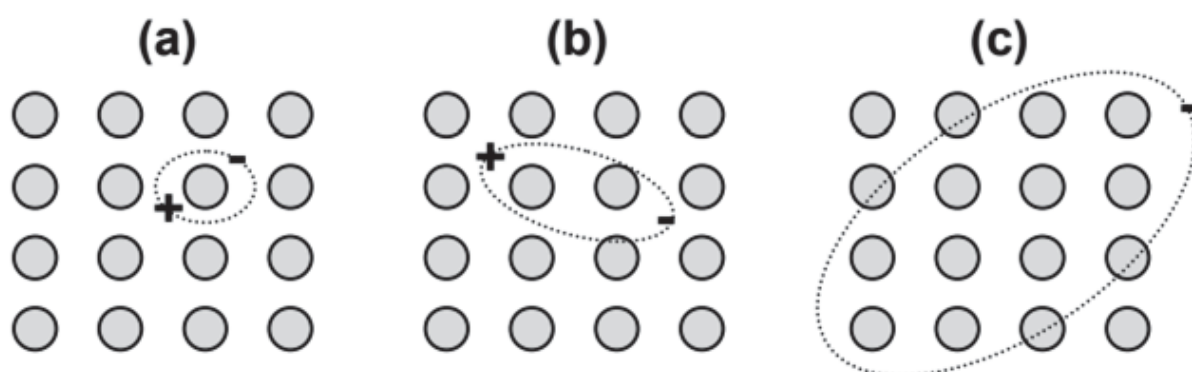


Figura 2. 8: Representação esquemática de três tipos de éxcitons: a) éxciton Frenkel , b) éxciton intermediário, também chamado de éxciton de transferência de carga e c) éxciton Mott Wannier. Os círculos representam as unidades moleculares.[30]

2.1.3 Copolímeros

Dentro do grupo dos polímeros, existe uma classe chamada de copolímeros, que é o resultado de um processo de polimerização simultânea de dois ou mais monômeros diferentes [32]. Na classe de copolímeros, há os copolímeros conjugados, dentre os quais aqueles que possuem característica Doador/Aceitador (tipo D/A) são de interesse na aplicação em fotovoltaicos. Eles possuem características especiais, como, por exemplo, mobilidade de cargas, oferecimento de migração e dissociação de éxcitons controlada, e melhora da capacidade de absorção da radiação solar. [47]



Figura 2. 9: Representação dos níveis de energia de um “doador fraco” e um “aceitador forte”. [48]

Os copolímeros conjugados que possuem um arranjo alternado de unidades doadoras de elétrons (D) e aceitadoras de elétrons (A) levam à redução do *bandgap* através da transferência interna de cargas, o que aumenta a absorção na faixa de luz visível para a infravermelha do espectro solar. Para reduzir o HOMO e, ao mesmo tempo, reduzir do *bandgap*, é utilizado um arranjo com um “doador fraco” e um “aceitador forte”, como mostrado na figura 2.9. O doador fraco ajudará a manter o HOMO com baixo nível de energia, e o aceitador forte tem afinidade eletrônica alta, de forma que reduzirá o *bandgap* através da transferência interna de cargas [47,48,49].

2.1.4 Interface metal/ semicondutor

Sabe-se que os polímeros conjugados são considerados semicondutores orgânicos que constituem a camada ativa de um OPV, onde há unidades aceitadoras e doadoras de elétrons. Logo, em dispositivos, os materiais se encontram em contato com dois eletrodos, um que atue como coletor de elétrons e outro, como coletor de buracos, sendo um deles metálico. O modelo de interface formada entre o metal e o polímero é muito importante para a determinação dos processos de injeção e transporte de cargas em dispositivos optoeletrônicos, dependendo dos níveis de energia dos materiais. [50]

Em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto (zero Kelvin-0 K), a energia do nível mais alto ocupado por um estado quântico é denominada nível de Fermi (E_f). Em um sistema em temperatura ambiente (300 K), é utilizado o potencial eletroquímico, que é equivalente ao nível de Fermi nessas condições. A função trabalho (Φ) é definida como a energia necessária para se arrancar um elétron e seu valor é a diferença entre o nível de Fermi e o de vácuo no diagrama de bandas. No contato entre o metal e o semicondutor, acontece um balanço de cargas de um material para o outro até que os níveis de Fermi se nivelem no equilíbrio térmico.

Quando a função trabalho do metal (Φ_m) é menor que a função trabalho do polímero (Φ_p), a transferência de elétrons do metal para o semicondutor é permitida, criando-se uma concentração de cargas negativas no polímero e cargas positivas no metal, ambos próximos à interface, regiões são denominadas de “regiões de carga

espacial”. A curvatura de banda causada por esse fenômeno cria a chamada “zona de depleção”, definida pela distância do início da curvatura até a interface, que possui largura W (em dispositivos feitos com filmes finos, com baixa dopagem, a camada de depleção eventualmente possui a mesma largura que a espessura do filme). Essa situação é representada na figura 2.10 a e o tipo de contato gerado nesse caso é dito bloqueador (retificador), formando uma barreira para injeção de cargas no semiconductor. Essa barreira energética é conhecida como “barreira Schottky”. [51,52]

Se Φ_m é maior que Φ_p , ocorre a transferência de elétrons do semiconductor para o metal, aumentando, assim, os portadores positivos no polímero próximo à interface de contato, conforme representado na figura 2.10 b. A região em que há um aglomerado de portadores positivos no polímero recebe o nome de região de acumulação, e nesse caso o contato é ôhmico, pelo fato de não apresentar barreiras para injeção de cargas na interface. [53,30]

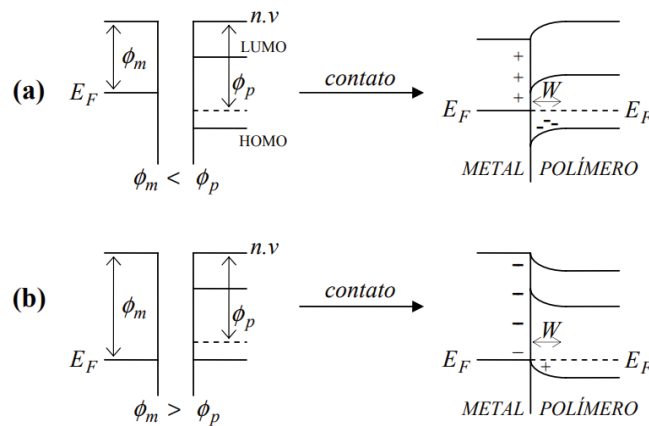


Figura 2. 10: Diagrama de níveis de energia para a interface metal/semicondutor. A situação representada em (a) indica a formação de um contato retificador, com o aparecimento da barreira “Schottky”. Em (b) a situação é representada para a formação de um contato ôhmico. Na figura, n.v. significa nível de vácuo. [30]

Em uma situação na qual um polímero semicondutor é disposto entre dois eletrodos metálicos, sua espessura é da mesma medida que a largura da camada de depleção ($d = W$). Na figura 2.11^a, os materiais foram colocados em contato e um campo interno é gerado dentro do semiconductor. A diferença entre as funções trabalho dos metais (Φ_1 e Φ_2) nos dá o valor do “potencial intrínseco” (V_i) gerado na camada polimérica, a camada ativa do dispositivo.

Aplicando uma tensão no dispositivo com o mesmo valor do potencial intrínseco, os níveis HOMO e LUMO apresentam uma estrutura “plana” de bandas, criando as barreiras (ϕ_1 e ϕ_2) nas interfaces metal/LUMO, para a injeção de buracos,

e metal/HOMO, para a injeção de elétrons (figura 2.11b). Na figura 2.11c, mostra-se a situação na qual a tensão aplicada é maior que o potencial intrínseco, e a corrente flui no interior do dispositivo. [54,35]

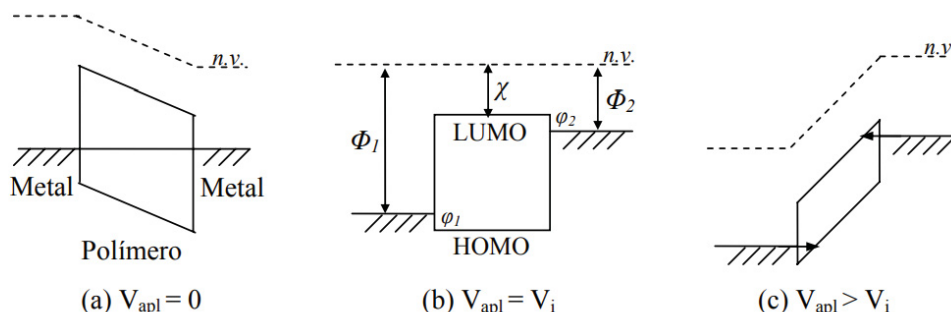


Figura 2. 11: Diagrama de bandas esquemático para um polímero semiconductor com a espessura da camada igual ao comprimento da camada de depleção. Ilustração do potencial intrínseco V_i criado no polímero quando este é colocado em contato com os eletrodos. V_{apl} é a tensão aplicada, V_i é o potencial intrínseco devido a diferença de função trabalho dos eletrodos Φ_1 e Φ_2 , χ é a eletro afinidade do polímero, e ϕ_1 / ϕ_2 são as alturas de barreira para a injeção de buracos e elétrons, respectivamente. Na figura, n.v significa nível de vácuo.[51]

O potencial intrínseco é uma grandeza essencial na caracterização de OPVs. Em temperaturas baixas, um OPV sob iluminação pode gerar a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto que terá o mesmo valor que o potencial intrínseco. Em temperatura ambiente, não é alcançada a condição de banda plana totalmente, de forma que é necessária uma pequena correção à tensão de circuito aberto para se obter o valor do potencial intrínseco [54].

Esse parâmetro fotovoltaico – a tensão de circuito aberto – e outros parâmetros fotovoltaicos obtidos em um OPV serão apresentados na seção seguinte.

2.2 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Como visto anteriormente, a descoberta do efeito fotovoltaico é atribuída a Becquerel (1839), e desde então foram desenvolvidos dispositivos que utilizam desse efeito para gerar energia elétrica sob iluminação. Eles são classificados em dois tipos, de acordo com a aplicação tecnológica, sendo por detecção de luz, que são os fotodetectores, fotocondutores, ou por conversão de potência elétrica, que são as células solares. [22]

Os OPVs foram desenvolvidos como uma alternativa para outros tipos de aplicações que não são possíveis em semicondutores inorgânicos cristalinos. Os OPVs podem ser flexíveis, semitransparentes, com custo de produção mais baixo, além de que as moléculas orgânicas podem ser processadas por diferentes técnicas, não vistas nas gerações de fotovoltaicos anteriores. Um esquema desse dispositivo é apresentado na figura 2.12.

A maioria dos OPVs tem uma estrutura plana, na qual há o material semicondutor orgânico, isto é, a camada ativa do dispositivo, impressado entre dois eletrodos distintos. Um dos eletrodos não deve ser opaco, pois nele incidirá a luz solar, para isso são comumente usados dióxido de estanho com índio (ITO- *Indium Tin Oxide*), ou com Flúor (FTO - Tin Oxide with Fluorine). Esse eletrodo atua como ânodo, coletor de buracos. O outro eletrodo pode ser metálico (cálcio, magnésio, ouro, entre outros), atuando como o cátodo, coletor de elétrons. Devido à assimetria no OPV, pelas diferentes funções trabalho dos eletrodos, é gerado um potencial intrínseco que facilita o transporte de cargas aos seus respectivos eletrodos (como visto na seção anterior), de modo que o OPV se comporta como um diodo [29,55].

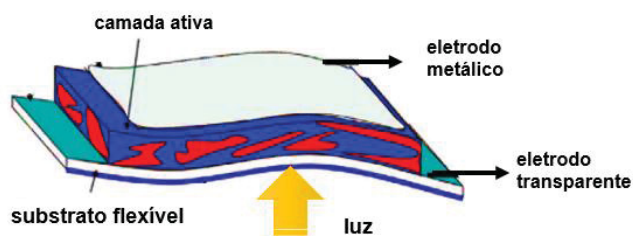


Figura 2. 12: Esquema de um dispositivo fotovoltaico orgânico (Adaptado de [55])

Resumidamente, a geração de foto-corrente, corrente elétrica gerada pela absorção de luz, num OPV ocorre da seguinte forma (figura 2.13):

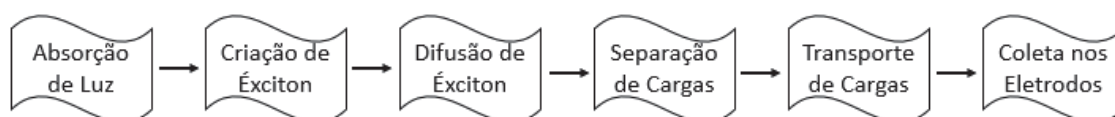


Figura 2. 13: Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico. (Adaptado de [29])

Para que o dispositivo absorva a luz, o material semiconductor deve absorver fótons com energia maior ou igual à E_g do material. Dessa forma, através da incidência de luz na camada ativa, um elétron é promovido do HOMO para o LUMO, sendo que essa vacância deixada pelo elétron cria o buraco no nível HOMO. O elétron no nível LUMO e o buraco no nível HOMO formam o éxciton, como já foi apresentado. O éxciton que foi gerado precisa ser dissociado na forma de cargas livres e essas cargas devem ser coletadas pelos eletrodos. Esse processo resulta na foto-corrente e é representado na figura 2.14.

A dissociação do éxciton ocorre em regiões de alto campo elétrico, próximo à interface metal/polímero, ou em outros locais de dissociação, como defeitos ou impurezas no material e moléculas de oxigênio, o que não é o desejado [56]. O comprimento de difusão do éxciton em polímeros conjugados é em torno de 10 nm, por isso a espessura da camada ativa deve ser da ordem de dezenas de nanômetros. Dispositivos mais espessos têm suas eficiências comprometidas pelo transporte de cargas devido à alta resistência da camada e ao efeito de filtro causado pela absorção de luz fora da região ativa [57,58].

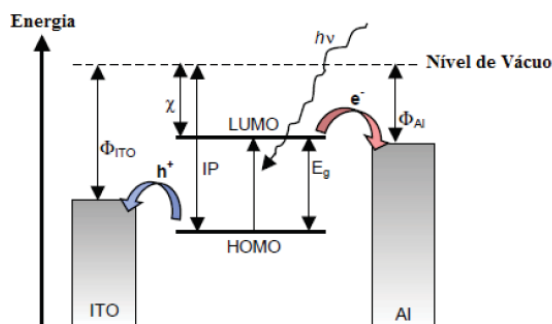


Figura 2. 14: Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob incidência de luz, um elétron (e^-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h^+) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo catodo e buracos, pelo anodo. Na figura, Φ_1 e Φ_2 representam as funções trabalho do anodo e do catodo, χ é a eletro afinidade, I_p é o potencial de ionização e E_g é a energia de banda proibida. Adaptado de [22]

Esse processo de geração de energia no OPV proporciona a confecção de dispositivos com espessuras na faixa de nanômetros, sendo assim mais flexíveis, leves, além de utilizarem uma quantidade menor de material, diferente do que acontece em dispositivos inorgânicos, que, em geral, são dispositivos mais espessos, pesados e rígidos. Portanto, o OPV surge como uma alternativa de geração de energia com painel fotovoltaico [58].

2.2.1 Tensão de circuito aberto (V_{oc}) e corrente de curto circuito (I_{sc})

Definimos, no final da seção 2.1, o conceito de potencial intrínseco, criado na camada ativa entre os dois eletrodos (figura 2.8). Após a dissociação de éxcitons no dispositivo, sob incidência de luz, as cargas serão transportadas para os eletrodos seguindo o campo interno, aumentando a energia do eletrodo de menor função trabalho (Φ_1) e diminuindo a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (Φ_2). Próximo de atingir a condição de banda plana, cria-se uma diferença de potencial, isto é, a tensão de circuito aberto (V_{oc}), como mostrado na figura 2.15 [54].

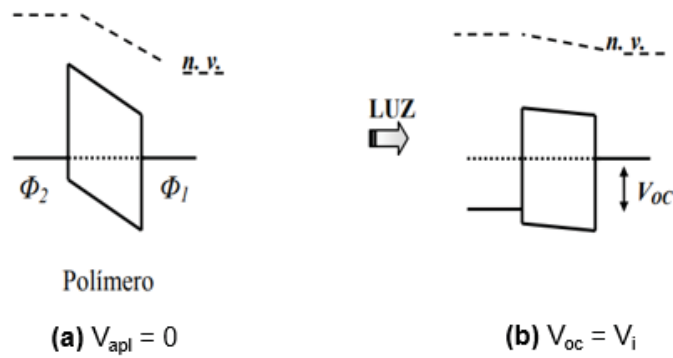


Figura 2. 15: Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico Φ_2 /Polímero/ Φ_1 no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b), a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente. Na figura n.v. significa nível de vácuo.[59]

Em dispositivo constituído por monocamada, a V_{oc} está relacionada à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos [60]. Em dispositivos com interface doador/aceitador (D/A), a V_{oc} tem sido apontada em vários trabalhos como relacionada à diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do material aceitador [61,62], podendo ser estimada através de:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A) - 0,3 . \quad 2.6$$

onde q é a carga elementar e 0,3 é um fator empírico.

Atualmente, muitos modelos e relações empíricas foram formulados para responder o porquê dessa perda de 0,3 eV e como reduzi-la. No entanto, a conclusão para essa pergunta permanece em aberto até agora.

A expressão 2.6 foi deduzida baseada em uma pesquisa que utilizou um total de 26 diferentes células solares orgânicas confeccionadas com estrutura de heterojunção de volume. A relação entre o V_{oc} e a interação entre os materiais D/A deve ser melhor examinada para que se alcance dispositivos mais eficientes [61].

Em um dispositivo sob iluminação, quando nenhuma tensão externa é aplicada, o valor máximo de corrente elétrica aferido corresponde à corrente de curto circuito (I_{sc}). Geralmente, utilizamos esse valor dividido pela área do dispositivo, o que nos dá a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}). Essa quantidade é consequência do campo interno criado pelos eletrodos, das propriedades ópticas e de transporte do material.

2.2.2 Curva característica J X V

Para obter alguns parâmetros que determinam características sobre o desempenho de um OPV, como o V_{oc} , J_{sc} , entre outros, ilustramos uma curva de densidade de corrente versus a voltagem, curva característica $J \times V$. A figura 2.16 mostra uma curva característica para um dispositivo sob iluminação e no escuro.

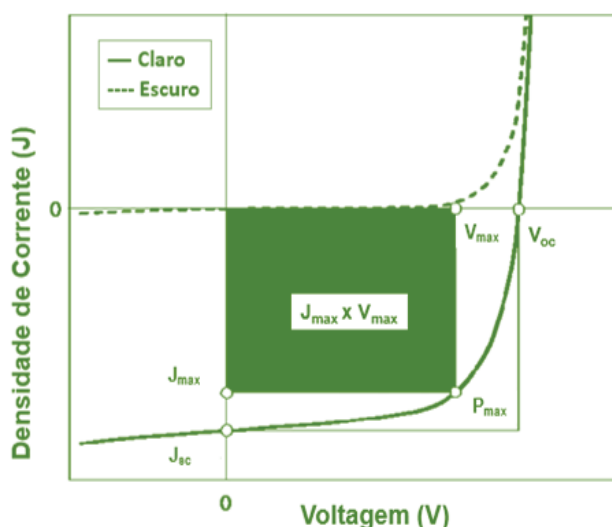


Figura 2. 16: Curva característica JxV de um OPV no escuro e sob iluminação. O ponto onde o produto entre a densidade de corrente e voltagem é maximizado ($J_{max} \times V_{max}$) resulta no ponto de potência máxima de saída do dispositivo.

Quando não há iluminação, a curva $J \times V$ do dispositivo tem comportamento equivalente a um diodo retificador, apresentando corrente elétrica após a voltagem direta atingir determinado valor. Quando há iluminação, surge uma corrente negativa, oposta à corrente devido à voltagem direta aplicada. Em condição de curto circuito, quando a voltagem aplicada é nula, é dado o valor máximo densidade de corrente J_{sc} . Em condição de circuito aberto, quando a densidade de corrente foto gerada é nula, a voltagem aplicada é igual ao V_{oc} [58].

Através da análise da curva $J \times V$ podemos definir outros parâmetros como o fator de preenchimento (FF - fill factor), que representa a qualidade do dispositivo em relação ao transporte de cargas entre cada interface [22], sendo definida através da razão entre a potência máxima de saída e a potência nominal do dispositivo, que é dado por:

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} . \quad 2.7$$

A eficiência de conversão de potência (PCE), também chamada de eficiência do dispositivo, é definida como a razão entre a potência máxima de saída (P_{max}) e a potência de luz incidente (P_{in}), que também pode ser definida em função do fator de preenchimento, dado por

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} . \quad 2.8$$

Esses são os parâmetros essenciais para a caracterização de um OPV. Como podemos perceber, o fator de preenchimento e a eficiência de conversão de potência dependem do formato das curvas características $J \times V$. Se o dispositivo fosse ideal, sem perdas por recombinação ou dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e na camada ativa, a potência máxima que poderia ser extraída seria o produto de J_{sc} por V_{oc} , resultando em um FF igual a 1 (ou 100%). O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa leva a um aumento da resistência em série do dispositivo. Nesse caso a célula sob iluminação comporta-se como um resistor e

apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada, diminuindo o FF, em um determinado intervalo de tensão. [29,51]

A maior eficiência possível é expressa pelo limite de Shockley-Quesser [63]. Esse limite considera que apenas os fótons incidentes com energia igual ao E_g irão contribuir diretamente para o processo de geração de cargas nos terminais. Os fótons com energia acima do E_g geram portadores de carga, mas perdem parte da sua energia para o material gerando fônons e gerando calor, e os fótons com energia abaixo do E_g não são absorvidos. Também nesse limite assume-se apenas recombinações radiativas.

A equação de Shockley, Eq. 2.9, descreve a corrente para um caso de diodo ideal no escuro:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]. \quad 2.9$$

Onde I_0 é a corrente de saturação do diodo, q a carga fundamental, n o fator do diodo ideal, k a constante de Boltzman e T a temperatura.

Essa equação representa relativamente bem o comportamento da curva característica $J \times V$ de uma célula inorgânica. Para uma representação melhor de um dispositivo real de uma célula orgânica, é necessário considerar a existência de resistências internas, que podem ser compreendidas através da utilização de um diagrama de circuito equivalente (DCE), como será apresentado a seguir.

2.2.3 Diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico

Para compreender melhor o funcionamento de um sistema real, buscando uma descrição mais correta da curva $J \times V$, podemos utilizar um diagrama de circuito equivalente (DCE). A figura 2.17 apresenta um DCE para uma célula fotovoltaica sob iluminação. Esse diagrama é comumente usado para células solares inorgânicas, porém os principais mecanismos de perda são os mesmos e por isso é possível utilizá-lo para um OPV [29,52].

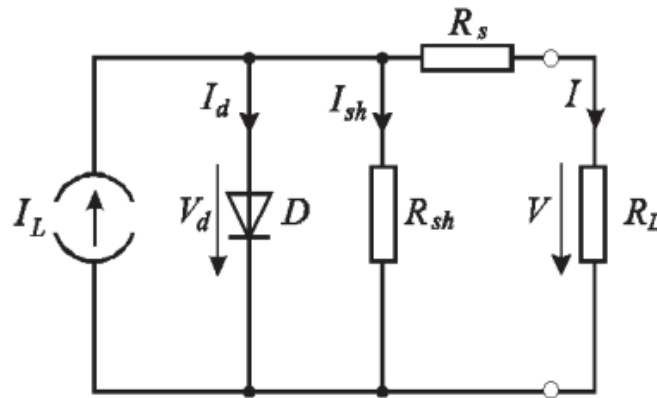


Figura 2. 17: DCE de uma célula solar. O circuito constitui-se dos seguintes componentes ideais: Uma fonte de corrente I_L , gerada pela luz incidente, um diodo que explica a dependência não linear com a tensão, um resistor em série R_s e um resistor em paralelo R_{sh} . Também é mostrado a queda de tensão V sobre um resistor de carga R_L e a corrente que passa por ele. As setas apontam na direção em que os buracos (corrente positiva) fluem, de acordo com os padrões de eletrônica. A corrente I é negativa se $V > V_{oc}$ e flui "para dentro" do dispositivo, caso contrário, é positivo. [52]

Podemos associar os seguintes processos aos componentes do DCE:

a) A corrente I_L , gerada pela luz incidente, corresponde ao número de cargas dissociadas por intervalo de tempo imediatamente após a geração dos éxcitons, antes de qualquer tipo de recombinação;

b) O resistor em paralelo R_{sh} (resistor de Shunt) está associado às perdas devido à recombinação das cargas em centros de dissociação (interfaces doador – aceitador) e também ao efeito de curto-circuito no dispositivo. R_{sh} pode ser obtido tomando pelo inverso do coeficiente angular da curva característica $J \times V$, em torno de $V \approx 0$:

$$R_{sh}(V \approx 0) = \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}. \quad 2.10$$

c) A mobilidade de um portador de carga específico está relacionada ao resistor em série R_s . Por exemplo, a mobilidade de buracos em um semicondutor tipo p ou mobilidade de elétrons em um material doador. A mobilidade pode ser afetada por efeitos de carga espacial e armadilhas ou outras barreiras. R_s também pode aumentar se a distância percorrida pelas cargas aumenta, pelo aumento da espessura da camada ativa. A resistência em série é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo (efeito Joule), levando ao comportamento linear das curvas características $J \times V$ (Isso ocorre porque em altas voltagens externas positivas V , o diodo D se torna muito mais condutor do que R_{sh} , sendo assim, R_s passa a dominar a forma da curva $J \times V$), então para $V = V_{oc}$:

$$R_s(V = V_{oc}) = \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}. \quad 2.11$$

d) O diodo ideal D é responsável pela forma não-linear das curvas $J \times V$. Sabemos que a curva característica $J \times V$ do diodo somente será igual a curva $J \times V$ de toda a célula (circuito) se $R_s = 0 \, \Omega$ e $R_{sh} = \infty \, \Omega$;

e) A célula é capaz de gerar uma tensão entre 0 e V_{oc} , dependendo da magnitude do resistor de carga R_L . A fim de se obter curvas $J \times V$ em outra faixa de tensão ($V < 0$ e $V_{oc} < V$), é necessária uma fonte de tensão externa. Constatamos também que a queda de tensão no resistor, na faixa entre 0 e V_{oc} , pode ser simulada pela mesma fonte de tensão. Assim, todo o circuito pode ser alimentado por uma fonte de tensão externa. [52]

As resistências R_s e R_{sh} estão relacionadas à inclinação das retas tangentes à curva $J \times V$ (Figura 2.18), nos pontos $V = V_{oc}$ e $V = 0$, respectivamente, segundo as equações 2.10 e 2.11. Para obter uma curva mais próxima do ideal, R_s deve ser baixo e R_{sh} deve ser alto, como mostra a figura 2.18:

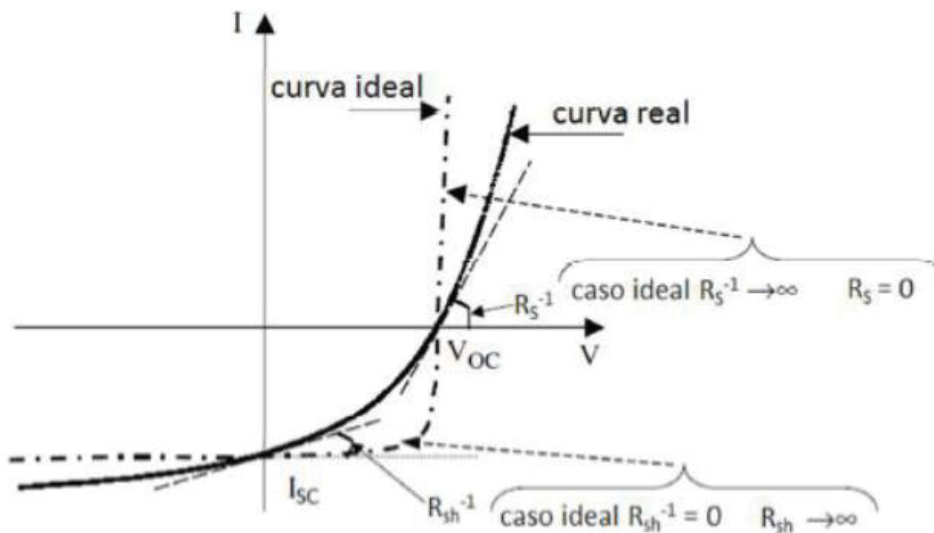


Figura 2. 18: Curva $J \times V$ sob iluminação, ilustrando os efeitos da resistência em série R_s e da resistência de shunt R_{sh} . [64]

2.2.4 Interpretação física da tensão de circuito aberto

Como apresentado, para obtermos dispositivos mais eficientes, a relação entre V_{oc} e a interação entre os materiais D/A deve ser melhor examinada. Sendo assim, pode-se chegar a uma expressão para V_{oc} considerando o DCE, apresentado anteriormente, junto à equação de Shockley (Eq 2.9). Assim, é possível obter a equação generalizada de diodo de Shockley para descrever as curvas características $J \times V$ de células solares orgânicas em termos de R_s , R_{sh} , a densidade de foto-corrente (J_{ph}) e a densidade de corrente de saturação do diodo (J_0) [65]:

$$J = \frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \left\{ J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{sh}} \right\} - J_{ph}(V) . \quad 2.12$$

onde q é a carga elementar, n é o fator de diodo ideal, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Para dispositivos em que $R_{sh} \gg R_s$ (mínimo de corrente de fuga), a equação de Shockley pode ser simplificada sendo:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph}(V) . \quad 2.13$$

Na Eq. 2.13, o primeiro termo refere-se à corrente gerada termicamente e é comumente dominada por recombinações na interface do material doador e aceitador (interface D/A). O segundo termo deve-se aos portadores de cargas foto-gerados (J_{ph}). Considerando um sistema em circuito aberto ($J = 0$, $V = V_{oc}$), uma densidade de carga em um curto circuito J_{sc} que se iguale a $J_{ph}(0) \gg J_0$, e um baixo valor de R_s , a Eq. 2.13 pode ser reescrita em termos de V_{oc} [51, 66]:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0}\right) . \quad 2.14$$

Dessa forma, em um determinado J_{sc} , um baixo valor de J_0 , resulta em um alto valor de V_{oc} . A corrente de saturação J_0 é a corrente resultante dos portadores gerados termicamente na interface doador/aceitador (interface D/A). Sendo assim, J_0 está relacionada com a energia de banda proibida efetiva na interface D/A (ΔE_{DA}). Estudos

apresentam que J_0 varia exponencialmente com ΔE_{DA} [35,65,67,68], sendo representada pela Eq. 2.15 para sistemas em que J_0 é dominado por recombinação ($n=2$), como observado para a maioria dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos:

$$J_0 = J_{mat} \exp\left(\frac{-\Delta E_{DA}}{2kT}\right) \quad . \quad 2.15$$

A magnitude de J_{mat} está sujeita às propriedades dos materiais que determinam a taxa de geração/recombinação independente da barreira de energia ΔE_{DA} , tais como a energia de reorganização para transferência de elétrons ($D \rightarrow A$), a sobreposição intermolecular na interface D/A, a área efetiva da interface D/A e a densidade de estados de energia HOMO e LUMO dos materiais D/A. [65]

2.2.5 Dispositivos em heterojunção

Para gerar a foto corrente, é preciso transportar os éxcitons gerados na camada ativa até a interface semiconductor/metal, onde ocorre a dissociação e a contribuição para a foto-corrente, na forma de cargas livres. Um modelo de arquitetura na construção de células fotovoltaicas é a heterojunção.

A ideia de heterojunção apresentada é a utilização de dois materiais fotossensíveis com diferentes valores de afinidade eletrônica, promovendo a dissociação do éxciton entre eles [69]. Os dispositivos feitos por heterojunção podem ser em heterojunção em bicamada ou heterojunção em volume.

O primeiro dispositivo em bicamada foi desenvolvido por Tang (1986) [70]. O modelo consiste na utilização de dois materiais orgânicos, com valores de eletro-afinidade diferentes, um atuando como aceitador de elétrons (A) e outro, como doador de elétrons (D), assemelhando a uma junção p-n, formando então uma “bicamada”.

A figura 2.19 apresenta um esquema de um dispositivo em bicamada, a linha pontilhada representa a distribuição da intensidade luminosa dentro do dispositivo com um nodo no eletrodo metálico. Se a intensidade máxima de luz está localizada próxima a interface de dissociação dos éxcitons, interface Doador (D)/ Aceitador (A), como mostra na figura 2.19, a eficiência de foto-conversão é maximizada. [30, 71]

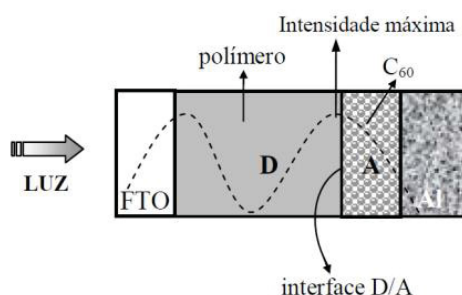


Figura 2. 19: Representação de um dispositivo fotovoltaico em bicamada. [30]

Em um dispositivo em bicamada, os éxcitons gerados podem difundir dentro do doador no sentido da interface com o aceitador, o que é normalmente escolhido por ser fortemente eletronegativo. O material aceitador fornece a energia necessária para o éxciton ser separado, assim o elétron pode ir para um estado de energia muito menor dentro do aceitador.

A transferência de carga dissocia o éxciton, os elétrons se movem para o material aceitador, ao passo que o buraco permanece no doador. Essa transferência de elétrons é muito rápida. Esse processo é mais rápido do que qualquer processo de recombinação ou decaimento. Verificou-se ser mais rápido do que 100 fs em sistemas doador/aceitador [72]. A figura 2.20 representa essa transferência de carga.

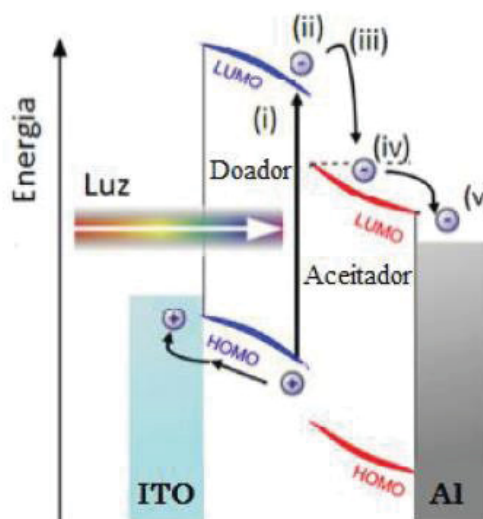


Figura 2. 20: Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A. Os éxcitons formados por excitação óptica (i) no material doador, difundem até encontrar a interface D/A (ii). O elétron é transferido para o material aceitador, enquanto o buraco permanece no material doador (iii). O elétron é transportado entre moléculas do material aceitador (iv), assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (v). Figura adaptada de [72].

Outra maneira de formar um dispositivo por heterojunção se dá pela mistura de materiais com valores adequados de eletro-afinidade, que seria a formação de um dispositivo em heterojunção de volume. Essa forma aumenta a dissociação dos éxcitons e, portanto, melhora a eficiência dos dispositivos, criando interfaces D/A, onde ocorre a dissociação dos éxcitons, em todo o volume da camada ativa, de modo que a interface D/A está dentro de uma distância menor do que o comprimento de difusão do éxciton. Como a interface está dispersa por todo o volume, reduzindo o comprimento de difusão dos éxcitons, eles serão idealmente dissociados dentro do seu tempo de vida [73].

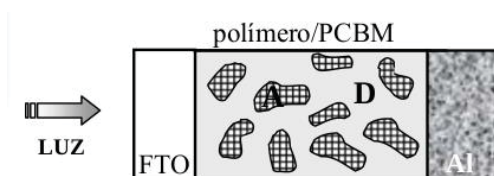


Figura 2. 21: Esquema de um dispositivo com estrutura heterojunção indicando os materiais doadores (D) e aceptores de elétrons (A).[30]

A figura 2.21 apresenta um esquema do corte transversal de um dispositivo em heterojunção de volume, mostrando a interface D/A em todo o volume da camada ativa. Em uma heterojunção em volume, a luz é absorvida pelo material doador, nesse caso um polímero; um éxciton é criado e dissociado em uma interface D/A, espacialmente separando o elétron do buraco, que passam a estar agora em dois meios diferentes. Em seguida, as cargas são transportadas através das respectivas redes de percolação aos eletrodos, conforme esquematizado na Figura 2.22.

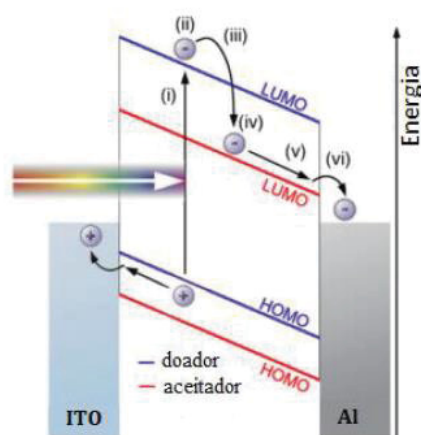


Figura 2. 22: Diagrama de energia de um dispositivo heterojunção de volume. Os éxcitons formados por excitação óptica no material doador (i) difundem até encontrar a interface D/A (ii). Ocorre a dissociação dos éxcitons por transferência de elétrons para as moléculas aceptoras (iii). O elétron é transportado entre moléculas aceptoras (iv e v) até ser coletado pelo eletrodo, assim como os buracos são transportados no material doador, gerando a fotocorrente (vi). Figura adaptada de [72].

2.2.6 Dispositivos baseados em não-fulerenos

Como dito, a primeira grande inovação em OPV foram os dispositivos em bicamada baseados em fulereno [24]. Por mais de duas décadas, perdurou a produção de OPVs envolvendo fulerenos. Recentemente, pesquisas vêm sendo feitas na produção de OPVs utilizando não-fulerenos como aceitadores de elétrons, com um desenvolvimento rápido.[74]

Os fulerenos são formas alotrópicas do carbono e possuem formato esférico. Apresentando características de semicondutor, são bastante utilizados como material aceitador de elétrons em OPVs, tanto em heterojunção em bicamada como de heterojunção em volume. O fulereno mais comum é composto por 60 átomos de carbono, chamado C_{60} (Figura 2.23) [75].

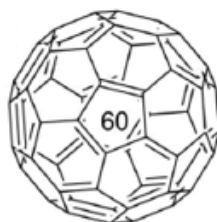


Figura 2. 23: Representação da estrutura química do fulereno C_{60} [75].

A principal motivação para substituir os aceitadores de fulereno decorre de sua inflexibilidade sintética, levando a restrições na manipulação dos níveis de energia, assim como à baixa absorção na faixa do espectro solar e a uma tendência inerente a sofrer cristalização após ser fabricado, resultando em instabilidade do dispositivo [76].

Aceitadores não fulereno mostram a possibilidade de ajuste do seu espectro de absorção e dos níveis de energia, proporcionando uma ampla gama de novas oportunidades, não vistas em dispositivos baseados em fulereno. Com o avanço da classe de materiais aceitadores baseados em não fulerenos, o ITIC foi o pioneiro e é um dos mais promissores (Figura 2.24).

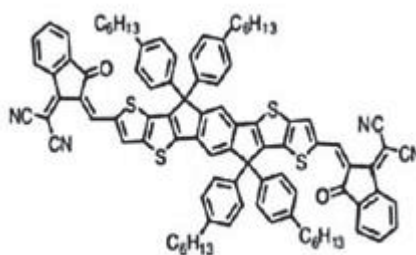


Figura 2. 24: Estrutura química da molécula ITIC [75].

A coexistência de baixas perdas de V_{oc} e alta geração de corrente indica que novas pesquisas na área de não fulerenos ainda devem ser feitas para compreender o modo de operação desses dispositivos [74, 77].

Um dos fatores para os dispositivos baseados em não-fulerenos serem interessantes é o fato de os éxcitons poderem se separar eficientemente com energias de condução baixas, contribuindo para altos PCEs em OPVs de não fulerenos [77,78,75].

2.2.7 Radiação solar

A radiação solar é uma fonte universal e livre de energia renovável disponível em toda superfície terrestre, essencial para a sobrevivência e para saúde dos seres vivos. À medida que a luz passa pela atmosfera terrestre, a radiação é atenuada através de: Dispersão de Rayleigh por moléculas no ar (especialmente para comprimentos de onda menores); espalhamento de Mie por aerossóis e partículas de poeira; absorção por gases atmosféricos (especialmente ozônio, oxigênio, água e dióxido de carbono) [79].

Em um dia claro e ensolarado, com o Sol diretamente acima, aproximadamente 18% da irradiação recebida será absorvida, 3% será refletida de volta ao espaço, 70% atingirá a superfície da Terra como radiação direta e 7% atingirá a superfície da Terra como radiação difusa [80]. De acordo com o ângulo de incidência, a radiação passa por diferentes porções da atmosfera. O espectro óptico de massa de ar (AM x) é definido como o comprimento do caminho que a radiação viaja do Sol até a posição do observador, e o menor caminho possível quando a luz está exatamente no zênite, conforme a Eq. 2.16, sendo Θ_i o ângulo de incidência em relação à incidência direta.

$$AM(x) \Rightarrow x = \frac{1}{\cos(\theta_i)} \quad . \quad 2.16$$

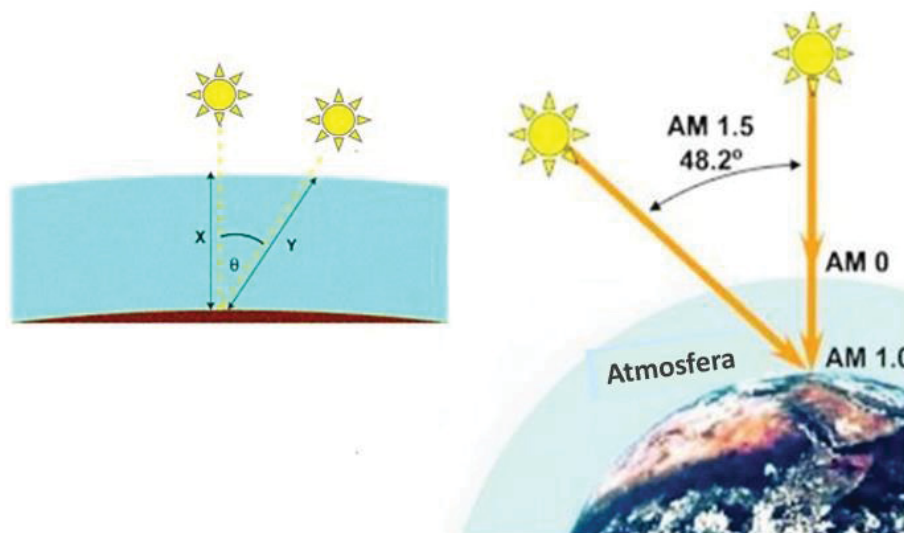


Figura 2. 25: Definição do espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura extraída e adaptada de www.naveedurrehman.com.

Na figura 2.25, pode ser observado que o espectro AM0 corresponde à radiação fora da atmosfera da Terra e o espectro AM 1 ocorre quando a luz solar atinge a superfície terrestre com incidência direta. O espectro AM 1.5 representa quando a luz solar atinge a superfície com um ângulo de incidência igual a 48,2° em relação à incidência direta.

Para a caracterização de células solares, especialmente em laboratório, o espectro AM 1.5 foi escolhido como espectro padrão e corresponde a uma intensidade média de 100 mW/cm² [81]. A Figura 2.26 mostra os espectros de radiação solar recebidos no topo da atmosfera (AM0) e o espectro AM 1.5, que é o espectro padrão.

É possível notar que a faixa do espectro de maior emissão encontra-se na faixa de luz visível. Portanto, materiais capazes de absorver luz nessa região do espectro se tornam mais interessantes para aplicação como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Muitos modelos foram propostos para o cálculo dos três componentes da radiação solar em uma superfície inclinada: radiação direta, difusa e refletida no solo [82]. O cálculo da radiação direta é baseado na razão entre o ângulo do feixe e o ângulo do zênite solar.

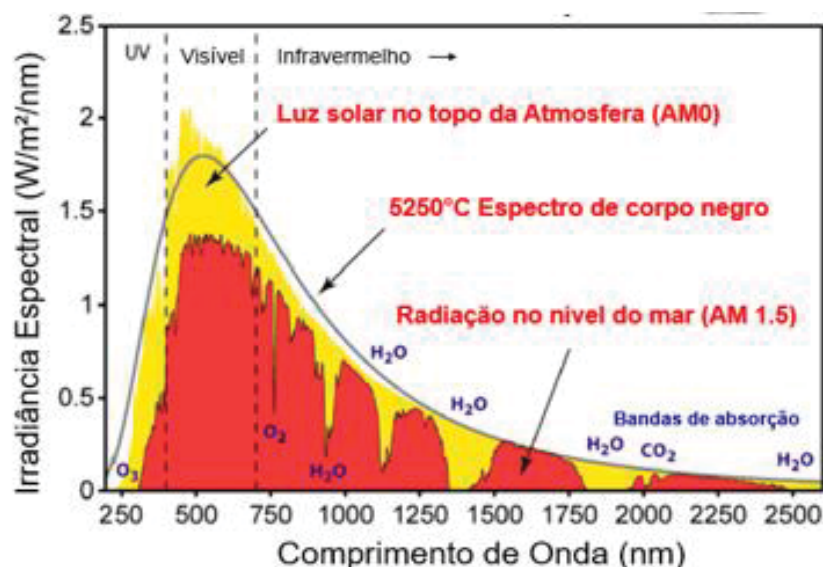


Figura 2. 26: Espectro Solar de Radiação [37].

Os valores modelados para a radiação refletida no solo têm apenas uma pequena contribuição para o valor geral e dependem principalmente da radiação direta, com a influência da radiação difusa frequentemente assumida como isotrópica. São os cálculos da radiação difusa que mostram as maiores diferenças e são baseados em duas hipóteses diferentes.

Os primeiros modelos isotrópicos propostos por Liu e Jordan assumiram que a intensidade da radiação difusa é uniforme em todo o céu [83]. Modelos posteriores foram baseados no princípio anisotrópico, em que a radiação difusa não é uniforme e possui múltiplos componentes: circumsolar, brilho do horizonte e radiação isotrópica [84,85].

As moléculas orgânicas absorvem a luz solar no comprimento de luz visível. A irradiância solar é definida em W/m^2 (ou mW/cm^2), medida de energia luminosa, que considera toda a região espectral. Os medidores de irradiância em geral têm um custo elevado e há limitação para medir baixos valores de irradiância. Em condições reais, a energia luminosa que é recebida na superfície terrestre, e logo, utilizada para

geração de energia elétrica em OPVs, é diretamente afetada pelas condições de céu do local.

Com um custo mais baixo e uma sensibilidade mais alta em condições de pouca luz, existe o luxímetro, que mede o fluxo luminoso, dado em Lux (ou lúmen/m^2). Um luxímetro é sensível na região do visível, considerando a resposta fotóptica do olho humano, como padrão de definição de resposta espectral do equipamento.

Um fator de conversão permitiria o uso de medidores de luz para avaliar o desempenho fotovoltaico sob condições de baixa irradiância solar. Essa conversão é um complemento à eficácia luminosa que compara a luz atmosférica em unidades de lúmens à irradiância solar em unidades de watts. A eficácia luminosa é dada em lúmen/Watt (lm/W) [85].

Na literatura, não há um consenso geral para um padrão de conversão definitivo e prontamente disponível como "regra de ouro" entre irradiância solar e fluxo luminoso. Desse modo, não há um método direto para converter medidas de iluminação para medida de energia. Não é possível converter essas unidades sem avaliar a gama completa de características espectrais de uma determinada fonte de luz, sua relação com o detector e a amostra a ser analisada [86,87].

Um estudo feito para determinar a medida de conversão da fração da luz visível (detectada pelo luxímetro) em energia solar chegou ao fator de conversão de 1 W/m^2 , que corresponde a 213 lm/m^2 . O método proposto nesse estudo considerou o espectro solar dividido em três regiões: radiação ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelha (IR), considerando também a distribuição espectral da intensidade da radiação solar sob várias condições. Com a ajuda de um software, calcularam a luminosidade espectral de um corpo negro e estimaram a proporção de luz natural na radiação solar. O método proposto no estudo para a conversão de lúmens em watts consistiu em 5 estágios: normalização da curva de luminosidade espectral do corpo negro na faixa visível por um; determinação da fração de energia de cada comprimento de onda introduzida na intensidade da radiação; obtenção da dependência da distribuição de iluminação no comprimento de onda da radiação em lúmens com base na curva de visibilidade ocular; multiplicação dos valores da curva de luminância espectral normalizada pelos valores da curva de visibilidade ocular em lúmens; somatório (integração) dos valores obtidos [88]. Esse tipo de conversão é comum em projeção de câmeras climáticas para crescimento de plantas, em estufas – anteriormente o fator de conversão utilizado nesse caso era o de 1 W/m^2 , correspondente a 249 lm/m^2 [89].

2.3 DEGRADAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos vêm atraindo o interesse industrial e acadêmico, devido a sua flexibilidade, semi-transparência e aplicabilidade. Recentemente, foram reportados dispositivos com eficiência de conversão de potência de 18% [21]. No entanto, para tornar esta uma tecnologia atrativa, além de pesquisar sobre como melhorar a eficiência do dispositivo, pesquisas na área de processamento e estabilidade devem ser realizadas [90].

2.3.1 Mecanismos de degradação

Os mecanismos de degradação que afetam a estabilidade de um OPV podem ser químicos e/ou físicos, como o efeito de irradiação, água, oxigênio, temperatura e estresse mecânico, que causam a degradação dos materiais orgânicos e eletrodos metálicos [91]. Pesquisas são feitas para oferecer estratégias para aprimorar a construção destes dispositivos de modo a superar os efeitos de degradação, cujos mecanismos podem ser classificados em dois tipos: degradação extrínseca e intrínseca.

A degradação extrínseca ocorre devido a alterações no dispositivo, provocadas por fatores externos, como água, oxigênio, radiações eletromagnéticas (UV, luz visível, IR, etc). As moléculas de oxigênio e a luz que entram na camada ativa podem reagir com o material orgânico sob iluminação, de forma a causar o branqueamento e/ou a perda da capacidade de a camada ativa absorver a luz. Sabe-se que o oxigênio e a água reagem com os metais com baixa função de trabalho que são comumente usados como camada de bloqueio (*buffer layer*). O encapsulamento pode desacelerar a ação desses mecanismos, embora a degradação extrínseca persista se falhar a qualquer momento ou se a atmosfera permear a camada de barreira. [91,92]

Já a degradação intrínseca pode ocorrer no escuro ou sob iluminação, alterando as características dos materiais que constituem cada camada do dispositivo, mesmo que haja encapsulamento. Em geral, a degradação no escuro resulta na reorganização molecular da camada orgânica.

As moléculas podem segregar e se reorganizar nas interfaces dos materiais, formando camadas que podem impedir a extração de carga, em uma escala de tempo curta. Além disso, diminui a área de contato para que haja dissociação de éxcitons, gerando queda de eficiência. Em escalas de tempo mais longas, os dois materiais da camada de heterojunção em volume podem se separar em fases a grandes distâncias, reduzindo a capacidade da camada de criar transportadores livres a partir de fótons absorvidos.

Os OPVs exibem uma queima induzida pela luz, apresentando um decaimento exponencial da eficiência. Essa queima reduz principalmente, o J_{SC} e V_{OC} , dependendo dos materiais usados para fazer a heterojunção. Curiosamente, o período de queima (*burn-in*) induzido pela luz termina sem degradar completamente a eficiência da célula solar. Várias hipóteses concorrentes tentam explicar a cinética do *burn-in* e por que ele para sem degradar totalmente a eficiência do dispositivo. [91]

A figura 2.27 mostra como ocorre esse decaimento exponencial da eficiência de um OPV. A sua vida útil é caracterizada pelo parâmetro de vida T_{S80} , que representa o momento em que a eficiência do OPV cai para 80% do seu valor no ponto final do período de queima, ou seja, no estágio de degradação mais estável. Em alguns casos é imprecisa a definição desse ponto, porém, considerando a vida útil em longo prazo, essa incerteza é pequena. O parâmetro T_{80} é definido como o tempo em que a eficiência decai para 80% do seu valor inicial, considerando a representação do estágio inicial instável. Evidentemente, T_{S80} é maior que T_{80} , pois pode ocorrer de mais de 20% da eficiência inicial se perder durante o período de *burn-in* [93,94].

Esse comportamento de degradação induzido pela luz, essencialmente diferente do silício cristalino, que é relativamente estável à luz, leva a necessidade de um protocolo de teste extra para avaliar a estabilidade de um OPV, que garanta a repetitividade e confiabilidade de estudos de tempo de vida de OPV.

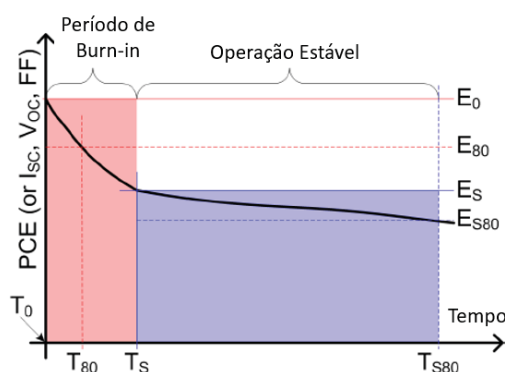


Figura 2. 27: Representação do comportamento comum de degradação de um OPV. Adaptado de [37].

Diante disto, o problema sobre estudos de tempo de vida de OPV foi discutido em reuniões periódicas na Cúpula Internacional sobre Estabilidade Orgânica de Células Solares (International Summit on Organic Solar Cell Stability- ISOS). Em 2011, foram publicadas orientações para testes de estabilidade de OPV com o consenso de um grande número de grupos de pesquisa, permitindo que seja realizado uma comparação confiável e direta entre diferentes estudos de diferentes grupos de pesquisa. [95]

Essas orientações são separadas em tabelas, definidas pelo ISOS, nomeadas por siglas de acordo com o tipo de teste a ser feito, como medidas no escuro (*Dark – D*); ao ar livre (*Outdoor – O*); teste de intemperismo laboratorial (*laboratory weathering test – L*); ciclos térmicos (*Thermal cycling – T*); e ciclos umidade-termo-solar (*Solar-thermal-humidity cycling – LT*). Os testes também são divididos em níveis, como básico (nível 1), com medições manuais usando equipamentos simples e poucas condições, intermediário (nível 2), com condições e protocolos fixos adequados para a maioria dos laboratórios, avançado (nível 3), com testes padronizados aplicados em laboratórios certificados e uma faixa estendida de parâmetros a serem monitorados, como a fonte de luz, temperatura, umidade, a caracterização da fonte de luz e o padrão de carga no momento de medida, seja em ponto de máxima potência (MPP) ou em circuito aberto (OC) [95].

A morfologia do dispositivo é afetada pela degradação. Por isso, em células em heterojunção de volume eficientes, é importante poder controlar a estrutura da camada ativa, que determinam a eficiência da geração, transporte e coleta de cargas. Se a arquitetura dessa camada não for termodinamicamente estável, a exposição à luz solar por longos períodos leva à separação de fases, o que dificulta a difusão do éxciton [96,97].

Algumas pesquisas sugerem que os átomos de metal do eletrodo podem se difundir no interior de um dispositivo fotovoltaico orgânico e causar degradação [96]. Observou-se que ambos os átomos de índio e alumínio se difundem na camada absorvente e acredita-se que eles atuam como locais de resfriamento de éxciton [98, 55].

2.3.2 Encapsulamento

O oxigênio e a umidade afetam negativamente o desempenho de um OPV, levando a sua degradação. Sendo assim, o encapsulamento desempenha um papel essencial para melhorar a estabilidade dos dispositivos. O encapsulamento atua como uma camada de barreira, restringindo a difusão de oxigênio e umidade através do material orgânico dos OPVs, que resulta na proteção da interface metal/semicondutor e retarda os danos à camada ativa.

O material utilizado como barreira deve ser capaz de reduzir a entrada de oxigênio e ter uma baixa taxa de transmissão de vapor de água (WVTR – *Water Vapor Transmission Rate*). Além disso, um bom encapsulamento deve ser opticamente claro, bem fixado ao dispositivo, estável ao calor e a luz, isolante, ter boa resistência mecânica e ser de fácil processamento. Em laboratório, geralmente isso é feito com lâminas de vidro e epóxi, mas não é viável reproduzir esse método em escala comercial, apesar de fornecer o nível de proteção de oxigênio exigido pela indústria. Como o vidro cria dispositivos inflexíveis, dependendo da aplicação é viável.

Deve-se conhecer bem os requisitos para uma barreira, de modo a obter materiais com custo favorável à produção em escala comercial que apresente um bom desempenho, sendo que o principal requisito é uma taxa mínima WVTR [96, 97]. Alguns estudos demonstram que os OPVs podem ser protegidas com materiais de barreira com um WVTR de cerca de $10^{-3} \text{ g.m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ [101,102].

Independentemente do método de encapsulamento, existem duas principais vias de permeação, que podem ser definidas como permeação ortogonal e lateral. A permeação ortogonal é definida como permeação que ocorre ortogonalmente ao plano do dispositivo, enquanto que a permeação lateral refere-se à permeação no plano do dispositivo.

A figura 2.28 mostra um diagrama representando essas duas vias de permeação. Com o intuito de obter módulos de OPV mais flexíveis, utilizam-se filmes de barreira poliméricos, geralmente à base de PET. O dispositivo é aderido aos filmes de barreira por meio de um adesivo, usualmente um termofixo, como o epóxi, resistente à radiação UV e/ou temperatura, como mostrado na figura 2.28.

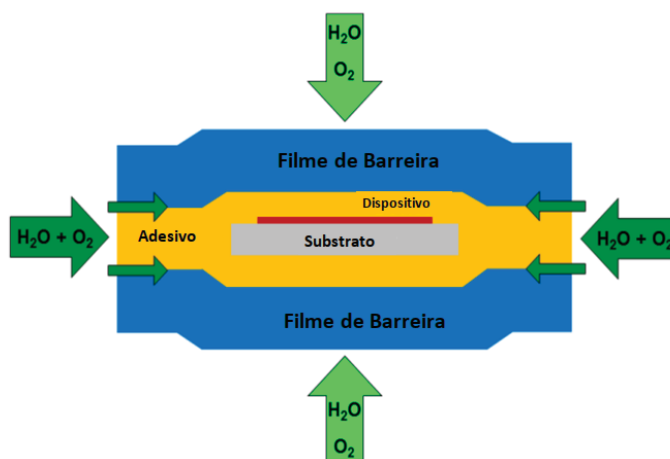


Figura 2. 28: Esquema com as diferentes vias de permeação de água e oxigênio em um diagrama transversal de um encapsulamento para OPV. As setas verdes mais claras mostram permeação ortogonal, enquanto as setas verdes mais escuras indicam permeação lateral que pode ocorrer no adesivo ou ao nas interfaces. Adaptado de [103]

2.4 FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS- MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

A fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos pode ser feita em substratos flexíveis, como já visto. Portanto, diferentes tecnologias de revestimento e revestimento podem ser usadas para produzi-los em larga escala, além da escala laboratorial. Alguns desses métodos serão apresentados.

2.4.1 Deposição por rotação (*spin-coating*)

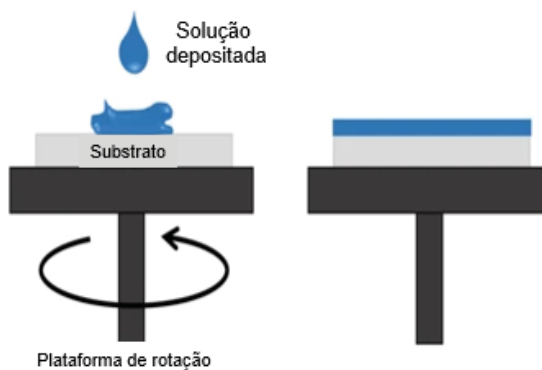


Figura 2. 29: Representação da deposição de filme fino rotação. [104].

O revestimento por rotação, o *spin-coating*, é uma técnica comumente usada na fabricação de dispositivos em escala laboratorial. Para a produção do filme, o substrato escolhido (geralmente vidro) é colocado sobre uma placa rotativa; em seguida, é depositada a solução no substrato parado (deposição estática) ou em movimento (deposição dinâmica). A força centrífuga move a solução descartada em movimento radial para fora, enquanto a força viscosa e a tensão superficial causam a formação de uma fina película residual sobre o substrato, como mostrado na figura 2.29.

Durante esse período, o solvente evapora para deixar o material desejado no substrato em uma cobertura uniforme. É um procedimento adequado para produção em pequena escala, que exige espessuras de filme bem definidas. No entanto, é difícil utilizar esse procedimento em larga escala, visto que uma grande quantidade da solução é desperdiçada e a área do substrato é limitada. [104]

2.4.2 Deposição simples (*drop-casting*)



Figura 2. 30: Representação de deposição *drop-casting*.

O método de deposição simples, o *drop-casting*, é um método simples e de baixo custo. Basicamente se deposita uma quantidade de solução sobre o substrato, e o substrato é submetido a um processo de aquecimento para evaporar o solvente, como mostrado na figura 2.30.

A espessura do filme depende do volume e concentração da solução, da tensão superficial entre a solução e o substrato, da viscosidade da solução e do aquecimento a que o filme é submetido, o que afetará na qualidade do filme e sua uniformidade. Uma das vantagens sobre o *spin-coating* é o menor desperdício de material. No

entanto, existe a dificuldade de controlar a espessura do filme e sua uniformidade. [105]

2.4.3 Deposição por revestimento (*slot-die coating*)

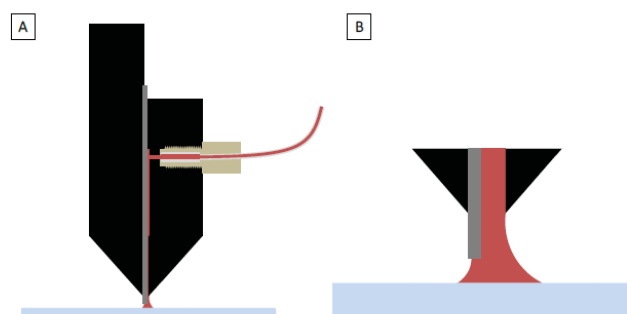


Figura 2. 31: Ilustração do método de deposição por *slot-die* com o *slot-die head* com ranhura com um guia de menisco e o menisco. A) mostra o *slot-die head* inteira, enquanto B) é uma ilustração do fluxo de tinta ao redor da guia do menisco e da ponta do *slot-die head*. O tamanho e a forma do menisco são apenas ilustrativos.

O método de deposição por revestimento, o *slot-die coating* (figura 2.31), é um método possível de ser adaptado para uso em larga escala, pois garante reprodutibilidade e tem pouco, ou nenhum, desperdício de material. Uma das peças principais para fazer a deposição por *slot-die* é o *slot-die head* (cabeçote) com uma folha de aço que atua como guia de menisco para controlar a largura de linha de deposição (figura 2.32 b).

Na deposição, um menisco é formado entre o substrato em movimento e o cabeçote. O menisco é alimentado continuamente com tinta através de uma fenda dentro do cabeçote (figura 2.32 a) e o movimento do substrato leva à deposição de uma camada muito homogênea ao longo do substrato [106,107].

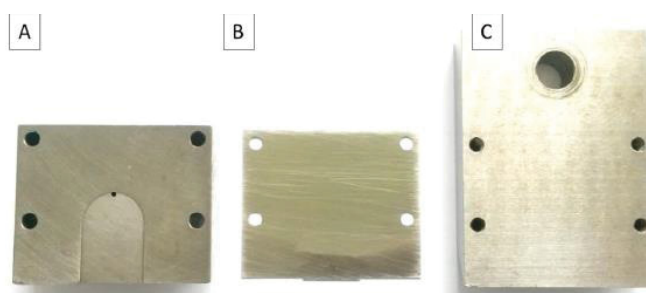


Figura 2. 32: Exemplo das 3 peças de um *slot-die head*. A) a parte da frente do *slot-die head* com uma fenda, B) a lamina de aço como guia de menisco, C) a parte de trás do *slot-die head*.

O princípio de operação do *Slot-die* é compatível com o processo rolo pra rolo, o *Roll-to-Roll*, que é um dos métodos atuais que lidera o desenvolvimento de OPV, por ser um método de fabricação de baixo custo, possível de ser usado em substratos flexíveis e baratos e com alta velocidade de processamento. No método rolo para rolo, há a movimentação do substrato feito por cilindros de impressão, compatível com o método de deposição por revestimento, em que o movimento do substrato promove a deposição homogênea.

A tecnologia OPV já obteve avanços em nível de laboratório e a produção em larga escala é o próximo passo natural. Entretanto, o aumento de escala de pequenas células de substrato de vidro para módulos *roll-to-roll* em grandes áreas é extremamente desafiador. Uma razão é que muitas técnicas comumente usadas para preparar as células OPV no laboratório (revestimento por centrifugação, deposição de metais por evaporação, etc.) não são compatíveis com alta produção de rolo pra rolo. Devemos pensar em como produzir tintas poliméricas que não necessitem de um ambiente a vácuo para serem depositadas e como fazer a deposição das camadas do OPV de modo que o dispositivo tenha uma resposta satisfatória. [108,109]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foi realizada a caracterização elétrica de painéis OPV comerciais por meio da obtenção de curvas características em condições normais de irradiância, temperatura e umidade, ou seja, testes *outdoor*. As análises feitas em regime de teste *outdoor* têm por objetivo atestar o desempenho desses painéis OPV em condições reais de funcionamento. Para isso, foi realizada a deposição de uma tinta polimérica usada na indústria, que compõe a camada ativa de um OPV através do método de deposição por slot-die. Também foram feitas análises através de software de monitoramento da micro usina fotovoltaica instalada no campus politécnico da UFPR, operando no modo integrado a rede elétrica, *grid-tie*; e foram medidas a potência de energia gerada e injetada na rede elétrica.

3.1 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS COMERCIAIS

Os OPVs utilizados neste trabalho foram produzidos por uma empresa localizada em Belo Horizonte-Minais Gerais, que faz comercialização de OPVs, a SUNEW, *spin off* do CSEM Brasil, e adquiridos através de um projeto de Pesquisa e Desenvolvimento da Copel (PD 2866-0470/2017). Todos os painéis utilizados nessa pesquisa possuem a mesma camada ativa e, por motivos de propriedade intelectual da empresa, não há informações sobre qual o polímero que a constitui.

Como parte deste projeto P&D, foi realizada a aplicação de painéis OPV em uma usina fotovoltaica operando no modo *grid-tie*, aplicada sobre dois tipos de superfícies: sobre as janelas de vidro da fachada do prédio de Ciências Exatas da UFPR (figura 3.1) e sobre estruturas de alumínio composto, instaladas no terraço do mesmo edifício (figura 3.2). Nas janelas de vidro, foram aplicados 16m² de OPV; e sobre estruturas de alumínio, mais 36m². A energia gerada está sendo injetada através de micro inversores na rede COPEL em 220VCA.



Figura 3. 1: OPVs instalados na fachada do prédio de Ciências Exatas da UFPR operando no modo *grid-tie*.



Figura 3. 2: OPVs instalados no terraço do prédio de Ciências Exatas da UFPR operando no modo *grid-tie*.

Também foram instalados dois OPVs na parte lateral de vidro da Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio – uma estação tubo localizado no Campus Centro Politécnico da UFPR –, sendo um painel na parte interna da estação tubo e outro painel na parte externa, com o intuito de analisar as diferenças de desempenho dos painéis, nos dias em que foram feitas as medidas (Figura 3.3). A estação tubo é uma estação de ônibus em formato cilíndrico, da Rede Integrada de Transporte da Grande Curitiba, considerada um dos símbolos da cidade de Curitiba e utilizada nas linhas de ônibus chamada *Ligeirinho*, devido à rapidez no transporte.



Figura 3. 3: OPVs instalados na parte lateral da Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio, sendo o OPV da esquerda na foto o “OPV externo”, enquanto o OPV da direita na foto é o “OPV interno”.

Para investigar a variação do desempenho de OPVs em uma instalação real em meio urbano, foram analisados os painéis instalados na lateral da Estação de Pesquisa Tudo de Ensaio – denominado como “OPV interno” e “OPV externo” –, um dos painéis instalados na janela de vidro da fachada do prédio de Ciências Exatas da UFPR – denominado como “OPV janela” –, cujo circuito foi aberto para realizar as medidas somente nele, e um painel no terraço – denominado “OPV terraço” –, instalado separado dos outros painéis, mas com a mesma inclinação de instalação (figura 3.4).



Figura 3. 4: OPV instalado no terraço para fins de análise de desempenho deste trabalho.

A tabela 3.1 apresenta a descrição dos painéis analisados, segundo suas dimensões espaciais.

Tabela 3. 1: Descrição dos painéis analisados

| Painel | Dimensão | Área ativa |
|--------------------|--------------|----------------------|
| OPV INTERNO | 66,5 x 53 cm | 3024 cm ² |
| OPV EXTERNO | 41,1 x 53 cm | 1776 cm ² |
| OPV JANELA | 28,4 x 53 cm | 1056 cm ² |
| OPV TERRAÇO | 28,4 x 53 cm | 1056 cm ² |

3.2 TESTES REALIZADOS EM CONDIÇÕES *OUTDOOR*

Para atestar o desempenho desses painéis OPV em condições *outdoor*, isto é, exposto ao ar livre, em condições reais de funcionamento e em uma aplicação em meio urbano, foram realizados testes para a obtenção de curvas características de corrente *versus* a tensão, dando origem a curvas de densidade de corrente por tensão. Os OPVs estão sujeitos a variações climáticas dependendo do local, segundo os períodos do ano e o padrão climático da cidade.

Os testes *outdoor* foram realizados nos meses de janeiro a junho de 2020. Os painéis estão instalados no Prédio do Setor de Ciências Exatas e na Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio, no Campus Centro Politécnico da UFPR, localizado em Curitiba, Paraná, região Sul do Brasil, na latitude 25° 26' 57,5" Sul, e longitude 49° 13' 54,2" Oeste. Foram realizados testes sob iluminação e testes no escuro.

O horário em que a incidência de luz solar é máxima varia durante o ano, pelo que foi determinado um intervalo de 3 horas de maior incidência solar e realizadas todas as medidas dentro desse intervalo, com incidência de luz solar direta sobre os painéis, para que fosse possível comparar o desempenho deles.

Para medir a irradiância, foi utilizado um luxímetro digital portátil Phywe®, que nos fornece a intensidade da luz em KLux, através da qual foi calculada a irradiância em W/m². Para realizar a conversão, foi utilizado o padrão de conversão de 1 W/m², que corresponde a 213 lm/m². O luxímetro utilizado apresenta como especificação que sua precisão espectral apresenta um erro máximo de 3% em relação à sensibilidade do olho humano, com sensibilidade da resposta espectral correspondente à curva de resposta fotóptica do olho humano.

Para traçar as curvas $J \times V$, utilizamos a fonte de precisão Keysight B2901A® para fornecer tensão e medir a corrente elétrica, além de que utilizamos uma fonte Agilent E3643A® em alguns dias, com a mesma função. A elaboração das curvas $J \times V$ e a análise dos gráficos foram feitas utilizando um programa em linguagem Python®, elaborado em conjunto com colegas do nosso grupo de pesquisa.

Para as medidas realizadas sob iluminação, foram escolhidos dias predominantemente de céu limpo. Para isso, foi necessário um acompanhamento constante das notícias de previsões do tempo, disponíveis na internet, pois na cidade de Curitiba é comum a variação de condições climáticas durante as estações do ano e ao longo do mesmo dia. Também foi importante nos atentarmos para a ocorrência de chuvas, visto que um dos painéis está localizado no terraço e, em períodos de chuva constante ou dias chuvosos, há risco à vida e à saúde na exposição para realizar a medida nesse momento. Por isso, foi escolhido um dia de tempo estável para a realização de medida no escuro.

3.3 MONITORAMENTO DA MICRO USINA FOTOVOLTAICA OPERANDO NO MODO *GRID-TIE*

O projeto da instalação da usina fotovoltaica operando no modo *grid-tie* faz parte do projeto P&D apoiado pela COPEL. A eletricidade gerada pelos painéis fotovoltaicos é de corrente contínua (CC), de forma que passa por um micro inversor que está ligado à rede. Na instalação no modo *grid-tie*, foram utilizados dois micro inversores – um para o conjunto de OPVs das janelas e outro para o conjunto de OPVs do terraço –, que convertem a corrente contínua (CC) vinda dos painéis em corrente alternada (CA), adequada para injetar na rede elétrica. A instalação elétrica da usina fotovoltaica foi realizada segundo o esquema representado na figura 3.5.

Um recurso interessante, comumente disponível em sistemas fotovoltaicos, é o monitoramento de energia gerada. O inversor de frequência, além de realizar a conversão da corrente contínua para corrente alternada, também faz todo o monitoramento de geração de energia elétrica, tanto da energia sendo gerada no momento atual, como de todo o histórico de geração, desde o primeiro momento em que o sistema começou a gerar energia.

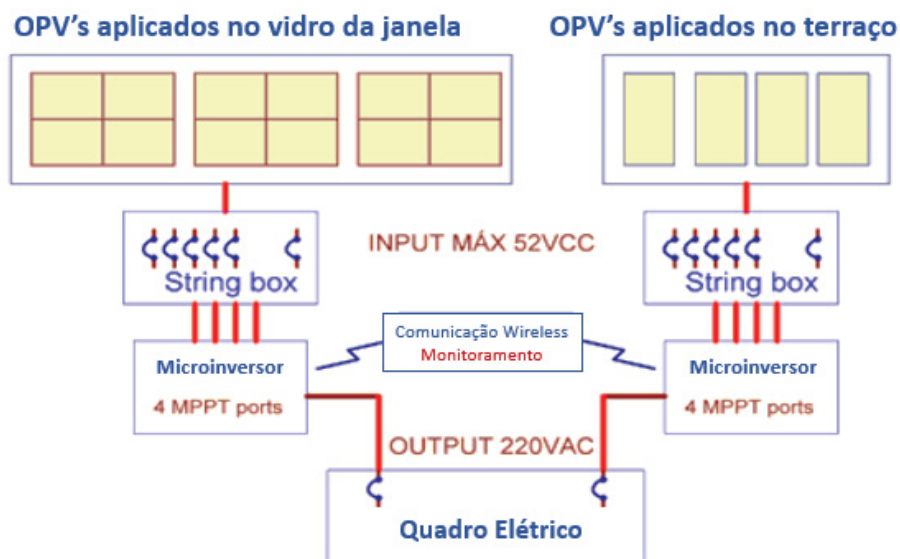


Figura 3. 5: Esquema da instalação elétrica do projeto.

A usina fotovoltaica conta com um micro inversor que faz esse monitoramento, cujo sistema de dados de geração de energia foi feito através de um software, que fornece dados em tempo real, via comunicação wireless para o aplicativo Microinverter Appsystem[®], que, por sua vez, pode ser acessado por aplicativo de celular ou pelo software no computador. Na figura 3.6, há uma imagem do inversor usado e uma representação da interface do software.

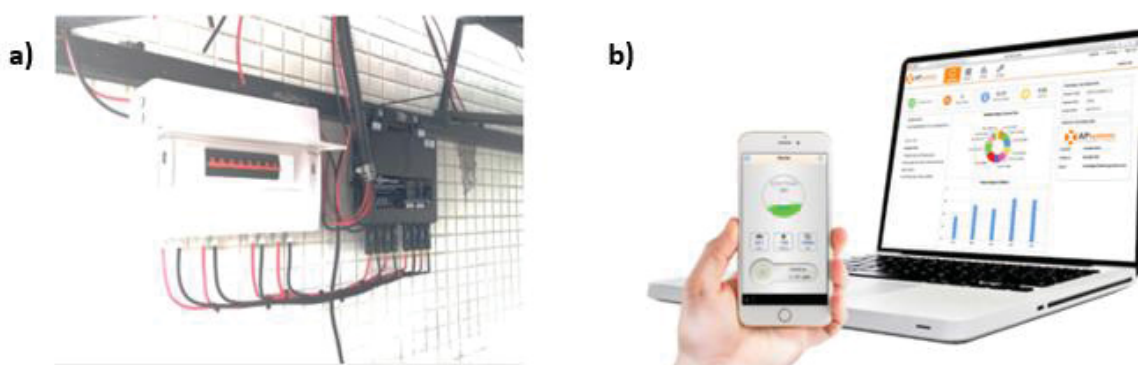


Figura 3. 6: a) Microinversor APSsystems[®] QS1 e string box. b) uma representação da interface do software.

Através do software, é possível gerar relatórios da potência do sistema, por dia (em Watt), da energia gerada em KWh, em medidas diárias, mensais ou anuais, podendo ser realizado o acompanhamento desde o primeiro dia de funcionamento,

até um período posterior. Além dos relatórios de geração de energia, o aplicativo fornece dados de qual foi a economia fornecida pela instalação da usina, a economia em reais, e a economia ao meio ambiente. Esse tipo de monitoramento é importante para que se possa ver qual é a performance do sistema em diferentes dias e possivelmente saber onde e quando há problemas. Também permite a verificação da necessidade de limpeza ou de eventuais manutenções, ou seja, possibilita que sejam evitadas possíveis falhas, além de tornar possível a estimativa de qual é o retorno do investimento inicial que esse sistema fornece. Os dados iniciais fornecidos pelo software são de 30 de setembro de 2019.

3.4 MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS

Como já apresentado, para tornar a tecnologia de OPVs atrativa ao mercado, deve-se pesquisar como melhorar a eficiência de conversão de energia (PCE) do dispositivo e aprimorar o modo de processamento e estabilidade. Nessa busca por aumentar o PCE dos dispositivos, diferentes materiais poliméricos foram sintetizados e testados. Muitos deles possuem baixo valor de *band gap*, que absorve a luz em comprimentos de onda acima de 600 nm, o que significa que o *band gap* tem valor abaixo de 2 eV. [110]

Sabemos, pela análise do espectro solar de radiação, na seção 2.2.7, que a maior intensidade de radiação solar está abaixo de 2000 nm. É certo que fótons incidentes na camada ativa geram foto-corrente, então é possível analisar o espectro de radiação em função do fluxo de fótons, como mostrado na figura 3.7. Percebemos um deslocamento do máximo em direção a comprimentos de onda na região do infravermelho quando consideramos o número de fótons ao invés da energia.

Tendo isso em vista, para potencialmente coletar mais fótons, é necessário que o material absorva comprimentos de onda com valores maiores, próximos a 1000 nm. Ao estender a absorção acima de 600 nm, os polímeros de baixo *band gap* têm uma melhor sobreposição com o espectro solar.

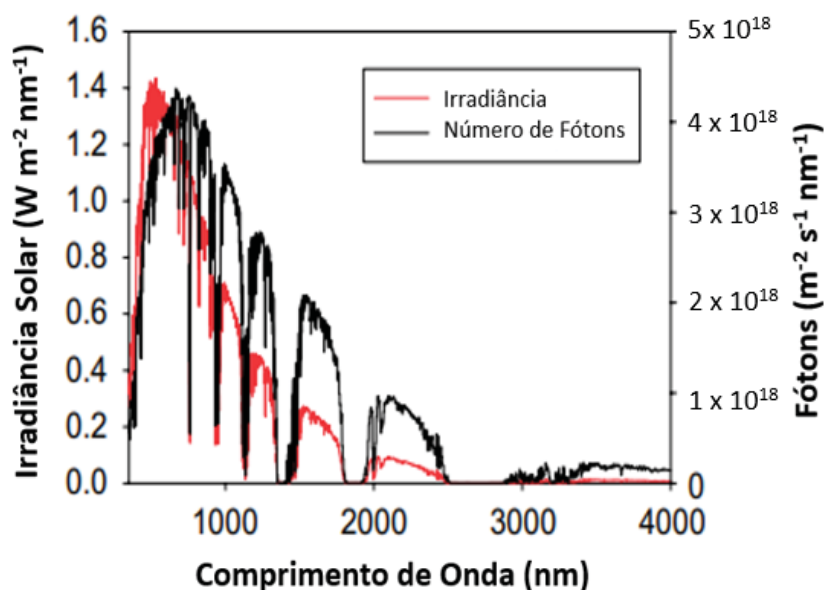


Figura 3. 7: Irradiância solar (vermelho) e número de fótons (preto) como função de comprimento de onda.[110]

Como neste trabalho foram analisados OPVs comerciais, nos foi informado que o material usado é um material de baixo *band gap*, de modo que esse material possivelmente absorve um maior número de fótons em comparação com a irradiância solar recebida, como mostra na figura 3.7.

Dessa forma, para obtermos uma compreensão melhor de como um OPV comercial pode ser produzido, foi realizada a deposição de uma tinta polimérica usada na indústria, através do método *slot die*, utilizando a impressora da FOM Technologies®, adquirida através do projeto P&D da Copel, localizada no laboratório do grupo de pesquisa de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), no departamento de Física da UFPR. A figura 3.8 mostra a impressora utilizada na deposição do filme.



Figura 3. 8: Impressora da FOM Technologies usada neste trabalho.

Acompanha a impressora (Figura 3.8) um modelo de *slot-die head* que auxilia na produção uniforme na deposição dos filmes. No processo de revestimento, a solução foi inserida numa seringa e acoplada à impressora no local denominado *pump* (bomba) (A), que tem seu movimento controlado pelo software da impressora, onde controlamos o fluxo de solução injetada no *slot-die head* (figura 3.9 a), que fica acoplado na posição B, indicada na figura 4.2, que, por sua vez, possui um guia de menisco com uma largura de revestimento de 10mm (figura 3.9 b). Através do movimento da plataforma (C), o filme é impresso.

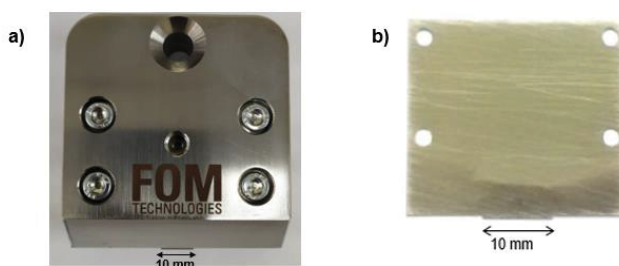


Figura 3. 9: a) Slot-die head e b) guia de menisco utilizado na deposição deste trabalho, com as dimensões de revestimento.

Para realizar a impressão utilizando o método de *slot-die*, além de controlar o fluxo de solução, é possível controlar a largura do menisco, a velocidade de impressão e o torque realizado. Controlando e modificando esses parâmetros, é possível obter uma impressão uniforme sobre o filme.

3.5 MEDIDAS ÓPTICAS

Para a análise dos filmes produzidos por *Slot-die Coating*, foram realizadas as medidas ópticas de Espectroscopia de Absorção em UV-VIS e Espectroscopia de Fotoluminescência.

3.5.1 Espectroscopia de absorção em uv-vis

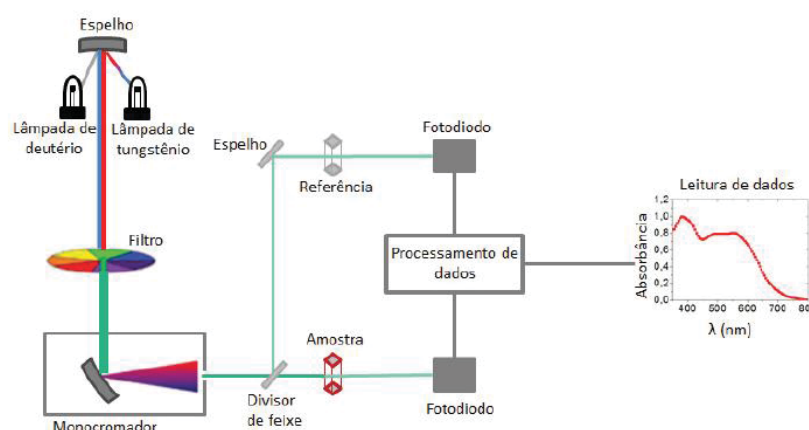


Figura 3. 10: Esquema do método de funcionamento do UV-VIS [111].

Na medida de espectroscopia de UV-VIS, uma fonte de luz emite na faixa do ultravioleta e/ou visível sobre um filtro ou monocromador, selecionando um comprimento de onda. Esse feixe de luz incide sobre a amostra, atravessando-a. Parte da energia é absorvida pela amostra; parte é transmitida e outra parte, refletida. A parte de energia que foi transmitida é recebida pelo fotodetector e transformada em sinal elétrico, fornecendo dados para o software do equipamento, para a geração do gráfico de unidades de absorção versus comprimento de onda. Conhecidas a energia incidente I_0 e a energia captada pelo fotodetector I , o equipamento determina a quantidade de energia absorvida pela amostra. Esse processo de medida está representado na figura 3.10.

O equipamento utilizado para as medidas de UV-VIS deste trabalho foi um espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-VIS 2401PC, que fica localizado no laboratório de multiusuários do Departamento de Química (Figura 3.11). O espectro incido sobre as amostras foi de 300 nm a 800 nm.



Figura 3. 11: Espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-VIS 2401PC.

3.5.2 Espectroscopia de fotoluminescência

Para realizar as medidas de fotoluminescência, utilizou-se um equipamento chamado Fluorímetro, que é constituído por um feixe de luz monocromático fornecido por um feixe de laser ou uma fonte de luz seguida por um monocromador e uma rede de difração, que incide sobre a amostra. Através da incidência desse feixe de luz monocromático sobre a amostra, ocorre a absorção de luz, o que causa a excitação da amostra, seguida de uma emissão. A luz emitida pela amostra atravessa o monocromador de detecção por uma fenda, sofre difração em uma grade, perpassa outra fenda e vai em direção a um detector de luz. Nas medidas de emissão, o detector recebe a luz emitida no intervalo de comprimentos de onda maiores ao comprimento de onda de excitação. A figura 3.9 ilustra o caminho óptico dentro do equipamento.

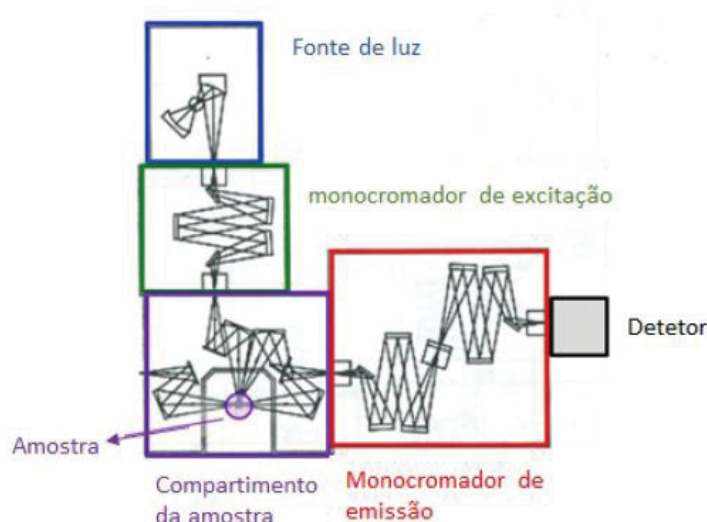


Figura 3. 12: Ilustração do caminho óptico no interior do equipamento. FONTE: Horiba, inc.

Para as medidas de fotoluminescência realizada neste trabalho, foi utilizado o equipamento Fluorog[®] -3 Spectrofluorometer (figura 3.10), localizado no Laboratório do grupo de pesquisa de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), no Departamento de Física da UFPR.



Figura 3. 13: Espectrofotômetro de fotoluminescência. FONTE: Horiba, inc

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações ópticas dos filmes produzidos pelo método de *Slot-die Coating*, e as caracterizações elétricas dos OPVs comerciais, de acordo com os testes realizados em condições *outdoor*. Nas caracterizações ópticas são mostrados os espectros de absorção e de fotoluminescência dos filmes produzidos com uma tinta polimérica utilizada na indústria que compõe a camada ativa de um OPV. Também serão apresentados os resultados e discussões decorrentes do monitoramento da micro usina fotovoltaica instalada no campus politécnico operando no modo *grid-tie*.

4.1 FILMES PRODUZIDOS PELO MÉTODO DE *SLOT-DIE COATING*

Foram analisados neste trabalho OPVs comerciais produzidos pela *Sunew*, empresa spin-off da CSEM-Brasil. Como forma de buscar compreender como é realizado o método de produção de OPVs na indústria, foi realizado a deposição de uma tinta polimérica utilizada em indústria, através do método de deposição por *slot-die*.

A tinta polimérica utilizada para deposição por slot die é comumente utilizada como camada fotossensível de dispositivo, e a solução é composta da mistura entre um material doador e outro aceitador de elétrons. O método de deposição por *slot-die*, é um método novo de ser usado em laboratório. No grupo de pesquisa, esse foi o primeiro contato com o equipamento, que possibilitou o aprendizado de como realizar as deposições, isto é, qual deveria ser a concentração da solução, o tamanho do menisco formado entre o *slot-die head* e o substrato, e se seria necessário ser feito tratamento nos filmes ou não.

Para realizar a deposição dos filmes por *slot-die* na impressora, utilizando uma tinta polimérica, foi necessário dissolver a solução pré-existente. O solvente utilizado foi o Xileno, pela sua baixa toxicidade perante solventes clorados, que são comumente utilizados para diluir a camada ativa em OPVs.

O *slot-die head*, como já exposto, possui uma fenda de 10 mm, por onde passa a tinta para o substrato e dentro do *slot-die head*, existe uma lâmina, que é o guia de menisco. Cada vez que era injetada a solução no *slot-die head* e a plataforma era movimentada, foi impressa uma fileira com a solução.

Para que essas fileiras sejam regulares, foi notado que o melhor tamanho de menisco é o mesmo tamanho da fenda do *slot-die head*. Após formado o menisco, inicia-se a impressão. É acionado o vácuo na plataforma, para que o substrato não se movimente e, em seguida, inicia-se a impressão pelo comando do software da impressora. É possível alterar os parâmetros de impressão, como velocidade de impressão e torque de impressão.

Para realizar a impressão, a tinta foi dissolvida algumas vezes, até obtermos um filme que tivesse um aspecto homogêneo sobre o substrato, como forma de teste do método de impressão. Foram realizados diversos testes com a impressora até obter um filme com aparência homogênea. Serão apresentados os filmes obtidos nos testes, denominado V2 e V3. Os outros testes não estão presentes na discussão por não apresentarem um filme homogêneo; além do controle de tamanho de menisco, percebemos que era necessário combinar os valores de velocidade de impressão e de torque, para que os filmes não formassem aglomerados de tinta ao longo da fileira de impressão.

A análise escolhida para verificar se a deposição feita pelo método *slot-die* produziu um filme possível de ser usado na camada ativa de um dispositivo foi a caracterização óptica. O objetivo na produção dos filmes foi o aprendizado do modo de deposição por *slot-die* e a utilização dos equipamentos de análise de caracterização óptica.

Por isso, será apresentada a caracterização óptica da deposição de dois dos testes feitos, um com a solução mais concentrada – denominado filme V2 (Figura 4.1 a) –, outra com a solução mais diluída – denominado filme V3 (Figura 4.1 b) –, depositadas sobre substrato flexível e transparente, um acetato, como é possível perceber na figura 4.1 b. A largura de revestimento do guia de menisco e do *slot-die head* é de 10 mm, logo, a largura do filme impresso foi de 10mm.

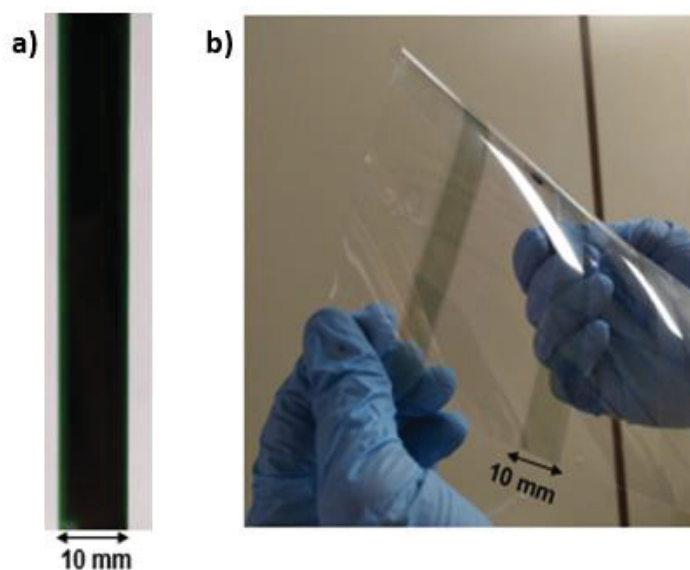


Figura 4. 1: a) Filme V2 e b) Filme V3.

Foram feitos dois espectros de absorção um para o filme V2 e um para o filme V3. Para obtenção dos espectros de absorção dos filmes, o espectro de absorção do substrato foi descontado. O espectro de absorção do filme V2 e V3 pode ser visto na figura 4.2.

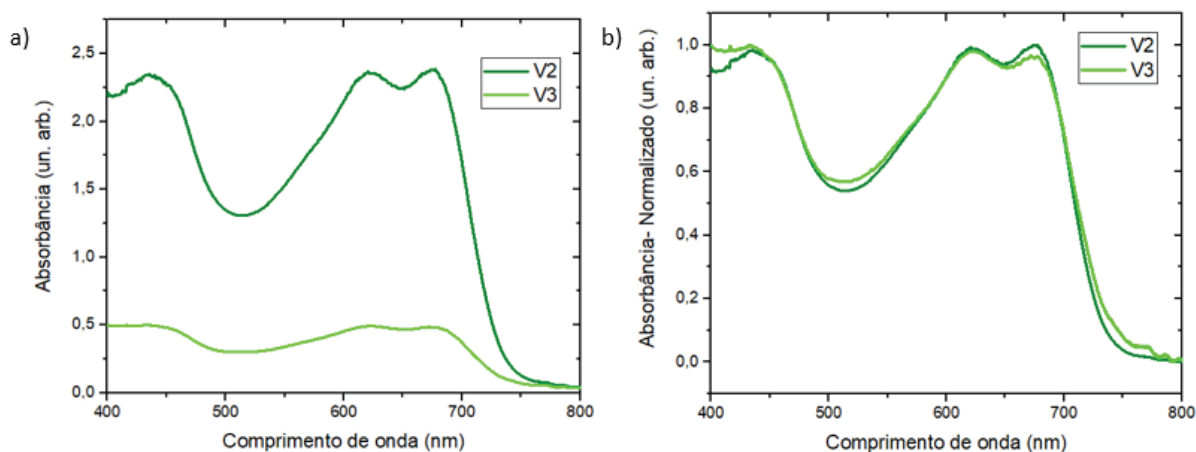


Figura 4. 2: Espectro de Absorção do Filme V2 e V3 a) em unidades de absorção e b) com intensidade de absorção normalizada.

Os comprimentos de onda que correspondem ao máximo de absorção para o filme V2 são: 435 nm e 386,5 nm, e 620,5nm e 677,5 nm. Os comprimentos de onda que correspondem ao máximo de absorção para o filme V3 são: um em 432 nm, e outros dois em 623,5 nm e 671,5 nm.

Percebemos, nos gráficos, que os espectros de absorção dos filmes V2 e V3 apresentam bandas de absorção comuns em torno de 650 nm e em torno de 400nm.

Nota-se que os espectros de absorção dos filmes V2 e V3 apresentam o mesmo formato, porém com intensidades de absorbância diferentes (Figura 4.2). A partir disso, serão apresentados os dados de espectro de fotoluminescência do filme V2 apenas. O substrato, usado para realizar os testes de deposição utilizando este novo método, é um tipo de acetato com uma película protetora que absorve na região do UV, prevenindo o amarelamento do material.

Na figura 4.3, é apresentado o espectro de fotoluminescência para o filme V2, utilizando o comprimento de onda de excitação de 620 nm e 677 nm.

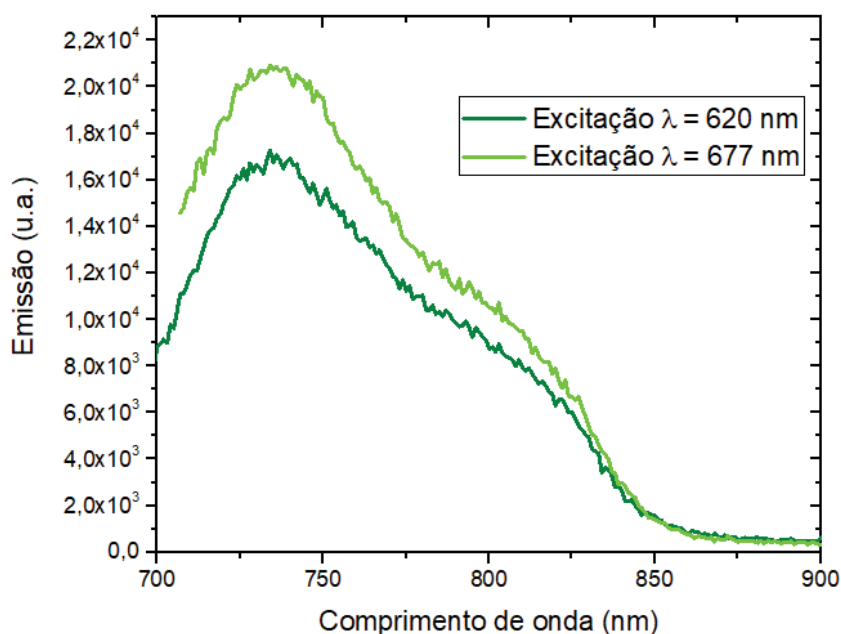


Figura 4. 3: Espectro de Fotoluminescência do filme V2, utilizando o comprimento de onda de excitação de 620 nm e 677 nm.

Através da análise das curvas de emissão do filme V2 para ambos os comprimentos de excitação em 620 nm e 677 nm, tem-se um pico de emissão em 734 nm (Figura 4.3).

A análise dos resultados experimentais acima descritos conduz à conclusão de que o centro emissor em 734 nm deve ocorrer devido ao polímero utilizado nessa solução composta de material doador e aceitador de elétrons.

4.2 TESTES *OUTDOOR*

Na seção 2.3 discutimos sobre o protocolo de testes criado para comparar de forma eficiente dados de tempo de vida de OPVs. Neste trabalho, buscamos reproduzir os testes de acordo com as normas do ISOS O-2 para testes sob iluminação e com as normas ISOS D-1 para testes no escuro (tabela 4.1). Porém, a obtenção desses dados fica restrita à condição climática de Curitiba e ao acesso aos locais onde estão instalados os painéis.

Tabela 4. 1: Protocolo ISOS escolhido para este trabalho

| ISOS | Fonte de Luz | Temperatura ^a | Umidade Relativa ^a | Meio Ambiente ^a | Carga ^b |
|------------|--------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|
| D-1 | Nenhuma | Ambiente | Ambiente | Ambiente | OC |
| O-2 | Luz Solar | Ambiente | Ambiente | Outdoor | MPP ou OC |

^a As condições ambientais são em torno de 27°C / 65% de umidade relativa em países tropicais de acordo com o ISO 291:2008.[112]

^b OC significa “open circuit” (circuito aberto) e MPP “maximum power point” (ponto de potência máxima)

4.2.1 Teste *outdoor* sob iluminação

Os testes outdoor sob iluminação foram realizados no intervalo de Sol a piko, no período de janeiro a março de 2020, dando preferência para dias de céu limpo ou com poucas nuvens. Como característica do verão em países tropicais, é comum ter dias chuvosos, nos quais não foram realizadas medidas, por isso há poucas medidas no mês de fevereiro. As medidas foram feitas nos painéis “OPV interno”, “OPV externo”, “OPV terraço”, painéis apresentados nas figuras 3.1, 3.3 e 3.4 na seção 3.1. No “OPV janela”, não foi realizado teste *outdoor* sob iluminação, pois a posição na qual o painel de teste está instalado não tem incidência direta de luz solar nesse período do dia.

Nos painéis instalados na parte externa e interna da lateral da Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio, foram realizados os testes nos dias 27 de janeiro de 2020, 04, 12 e 19 de março de 2020. As curvas $J \times V$ obtidas para essas medidas sob iluminação para o “OPV interno” estão apresentadas na figura 4.4. Os parâmetros

fotovoltaicos calculados e os dados dos dias das medidas estão apresentados na tabela 4.2.

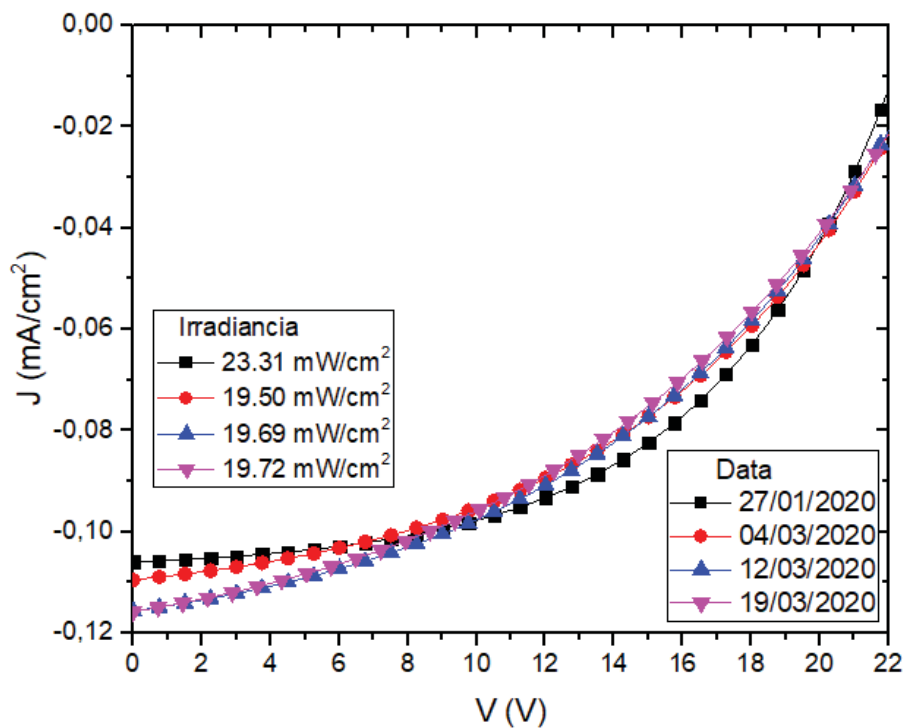


Figura 4. 4: Curvas $J \times V$ características para o “OPV interno” para os testes *outdoor* sob iluminação.

Para o “OPV interno”, os testes foram feitos em uma irradiância em torno de 20 mW/cm^2 , que, apesar de ser um valor baixo, é considerável, visto que foi analisada a irradiância que passava pelo vidro da lateral do tubo. Para a medida, foi realizada a comparação da intensidade de luz que passava diretamente pelo vidro (especificamente sobre o painel adesivado na parte interna) e a intensidade na parte externa, utilizando o luxímetro.

Tabela 4. 2: Parâmetros Fotovoltaicos extraídos das curvas características do “OPV interno” nos dias em que foram realizados os testes *outdoor*.

| Data | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm^2) | R_{sh} (ohm) | R_{serie} (ohm) | FF (%) | PCE (%) | Irrad (mW/cm^2) |
|------------|--------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------|---------|----------------------------|
| 27/01/2020 | 22,65 | $1,06 \times 10^{-1}$ | $3,67 \times 10^6$ | $4,89 \times 10^4$ | 51,61 | 5,315 | 23,31 |
| 04/03/2020 | 23,59 | $1,10 \times 10^{-1}$ | $1,45 \times 10^6$ | $6,68 \times 10^4$ | 44,92 | 5,953 | 19,50 |
| 12/03/2020 | 23,62 | $1,16 \times 10^{-1}$ | $1,03 \times 10^6$ | $7,12 \times 10^4$ | 42,48 | 5,896 | 19,69 |
| 19/03/2020 | 23,81 | $1,16 \times 10^{-1}$ | $8,70 \times 10^5$ | $7,74 \times 10^4$ | 40,92 | 5,720 | 19,72 |

Pela análise dos dados obtidos para o “OPV interno”, notamos que o painel apresentou uma eficiência por volta de 5%, sendo que ele tem área ativa de 3024 cm².

Com o intuito de comparar melhor o desempenho do painel durante o período de medida, o gráfico mostrado na figura 4.4 foi normalizado, dando origem ao gráfico de densidade de corrente normalizada pela tensão, mostrado na figura 4.5, e é possível perceber uma pequena diferença no formato da curva do primeiro dia de medida, para os dias seguintes, o que concorda com os dados do FF calculado, como apresentado na tabela 4.2.

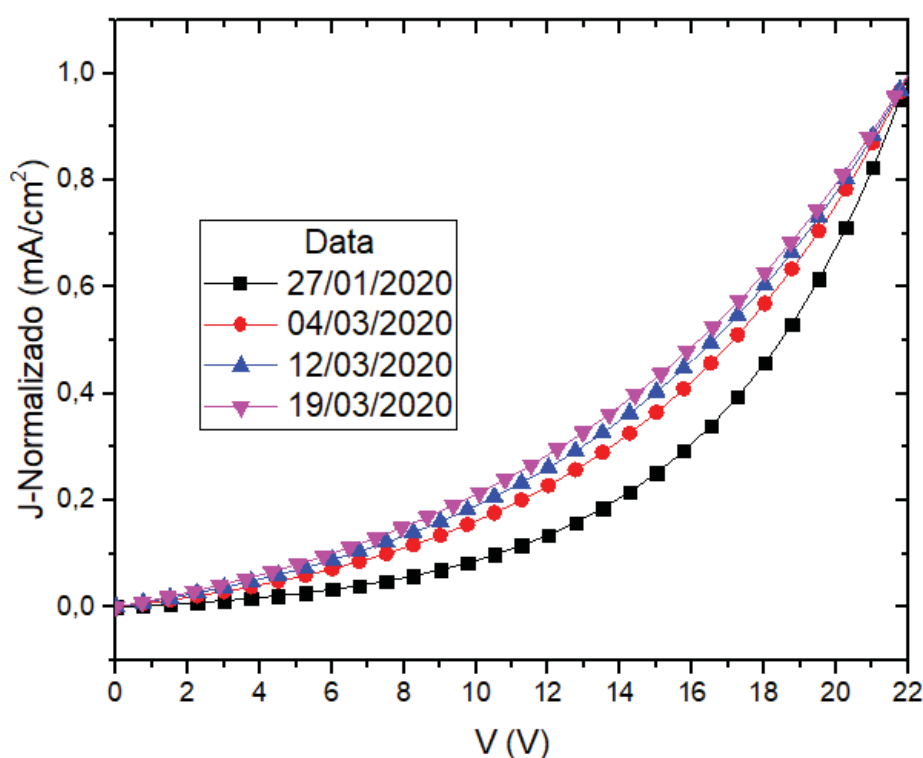


Figura 4. 5: Curvas $J \times V$ características normalizadas para o “OPV interno” para os testes *outdoor* sob iluminação.

Como já exposto, para o “OPV externo” foram feitos testes nos mesmos dias que para o “OPV interno”, com valores de irradiância em torno de 30mW/cm², e com uma área ativa de 1776 cm², ou seja, o “OPV externo” tem uma área menor que a do “OPV interno”. As curvas $J \times V$ sob iluminação obtidas com as medidas no “OPV externo” estão apresentadas na figura 4.6. Os parâmetros fotovoltaicos calculados e os dados dos dias das medidas estão apresentados na tabela 4.3.

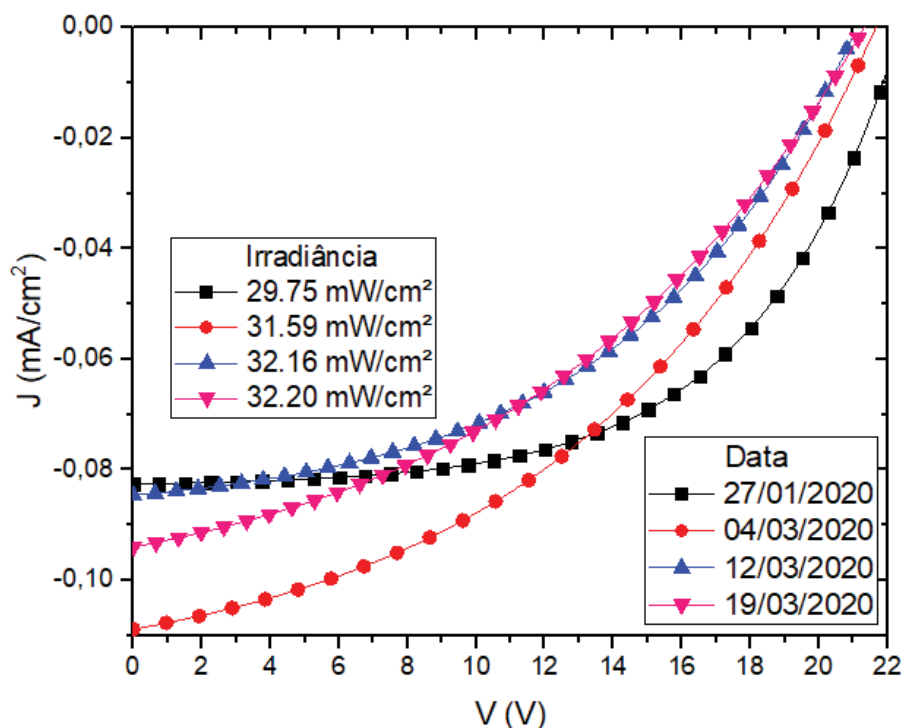


Figura 4. 6: Curvas $J \times V$ características para o “OPV externo” para os testes *outdoor* sob iluminação.

Tabela 4. 3: Parâmetros Fotovoltaicos extraídos das curvas características do “OPV externo” nos dias em que foram realizados os testes *outdoor*.

| Data | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | Rsh (ohm) | Rserie (ohm) | FF (%) | PCE (%) | Irrad (mW/cm ²) |
|------------|---------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------|---------|-----------------------------|
| 27/01/2020 | 22,4 | $8,26 \times 10^{-2}$ | $1,14 \times 10^7$ | $4,97 \times 10^4$ | 56,56 | 3,5163 | 29,75 |
| 04/03/2020 | 21,66 | $1,09 \times 10^{-1}$ | $8,99 \times 10^5$ | $7,27 \times 10^4$ | 41,51 | 3,0975 | 31,59 |
| 12/03/2020 | 21,11 | $8,46 \times 10^{-2}$ | $1,80 \times 10^6$ | $7,53 \times 10^4$ | 45,51 | 2,5284 | 32,16 |
| 19/03/2020 | 21,32 | $9,40 \times 10^{-2}$ | $8,33 \times 10^5$ | $9,14 \times 10^4$ | 39,58 | 2,4625 | 32,20 |

Pela análise dos dados obtidos para o “OPV externo”, notamos que o painel apresentou uma eficiência por volta de 3%, sendo que ele tem área ativa de 1776 cm². Como medida de comparação, o gráfico mostrado na figura 4.6 também foi normalizado, conforme mostra a figura 4.7, além de ser possível perceber uma pequena diferença no formato da curva do primeiro dia de medida, para os dias seguintes, de acordo com o FF calculado.

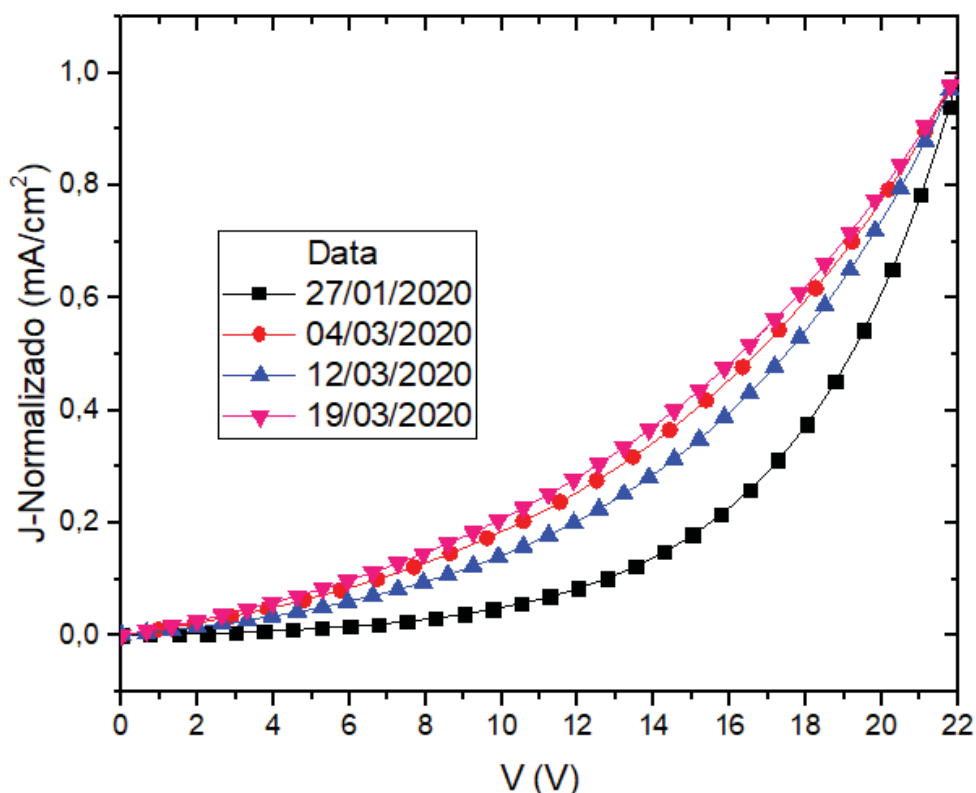


Figura 4. 7: Curvas $J \times V$ características normalizadas para o “OPV externo” para os testes *outdoor* sob iluminação.

Os testes realizados no “OPV interno” e “OPV externo” foram feitos nos mesmos dias e com pouca diferença de horário de medida entre um e outro. No entanto o “OPV interno” apresenta dimensões espaciais maiores e, além do seu encapsulamento em PET, tem uma superfície de vidro entre o painel e o ambiente externo, enquanto o “OPV externo” está exposto. Pela análise dos gráficos e dos dados obtidos, notamos que o “OPV interno” apresentou uma resposta melhor de eficiência, em comparação ao “OPV externo”.

Nos painéis instalados no terraço, foram feitos testes *outdoor* nos dias 27 de fevereiro de 2020, 04, 06, 09 e 19 de março de 2020 (Figura 4.8). Nos dias 06 e 09 de março, as condições climáticas estavam instáveis e os dias estavam ensolarados, mas com ocorrência de muitas nuvens. Os parâmetros fotovoltaicos calculados e os dados dos dias das medidas estão apresentados na tabela 4.4.

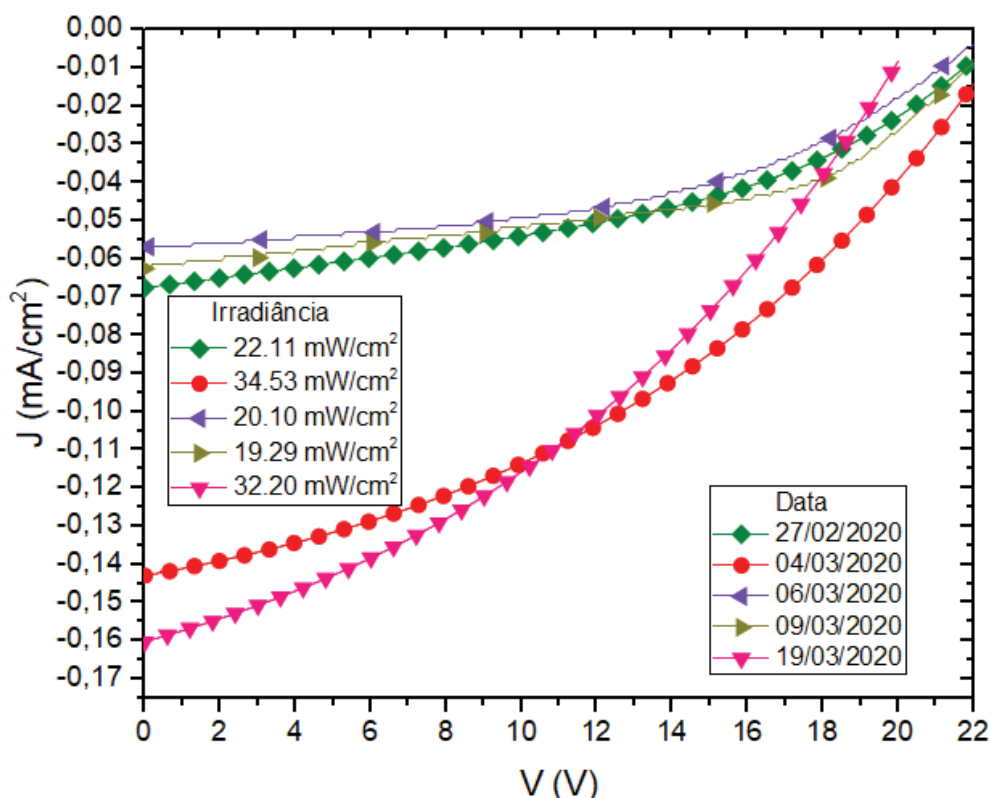


Figura 4. 8: Curvas $J \times V$ características para o “OPV terraço” para os testes *outdoor* sob iluminação.

Tabela 4. 4: Parâmetros Fotovoltaicos extraídos das curvas características do “OPV terraço” nos dias em que foram realizados os testes *outdoor*.

| Data | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | Rsh (ohm) | Rserie (ohm) | FF (%) | PCE (%) | Irrad (mW/cm ²) |
|------------|---------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------|---------|-----------------------------|
| 27/02/2020 | 23,36 | $6,52 \times 10^{-2}$ | $1,83 \times 10^6$ | $1,24 \times 10^5$ | 42,63 | 2,938 | 22,11 |
| 04/03/2020 | 22,98 | $1,43 \times 10^{-1}$ | $5,60 \times 10^5$ | $6,66 \times 10^4$ | 39,06 | 3,714 | 34,53 |
| 06/03/2020 | 22,34 | $5,74 \times 10^{-2}$ | $1,09 \times 10^6$ | $1,09 \times 10^5$ | 46,99 | 2,999 | 20,10 |
| 09/03/2020 | 22,4 | $6,27 \times 10^{-2}$ | $7,57 \times 10^5$ | $6,21 \times 10^4$ | 50,24 | 3,664 | 19,29 |
| 19/03/2020 | 20,49 | $1,60 \times 10^{-1}$ | $3,61 \times 10^5$ | $5,91 \times 10^4$ | 36,96 | 3,770 | 32,20 |

Pela análise dos dados obtidos para o “OPV terraço” (figura 4.8), notamos que esse painel apresentou uma eficiência em torno de 3%, sendo que ele tem área ativa de 1056 cm², uma área não muito menor que a do “OPV externo.” Assim como foi feito para os outros gráficos do “OPV interno” e do “OPV externo”, também foi normalizado o gráfico mostrado na figura 4.9. Da mesma maneira que foi percebido nos outros gráficos, aqui também teve uma diferença no formato da curva entre a medida do

primeiro dia e a medida dos dias seguintes, como mostrado na figura 4.9. Também é possível observar que as curvas obtidas das medidas feitas em 06 e 09 de março apresentaram um comportamento disforme em relação às outras medidas.

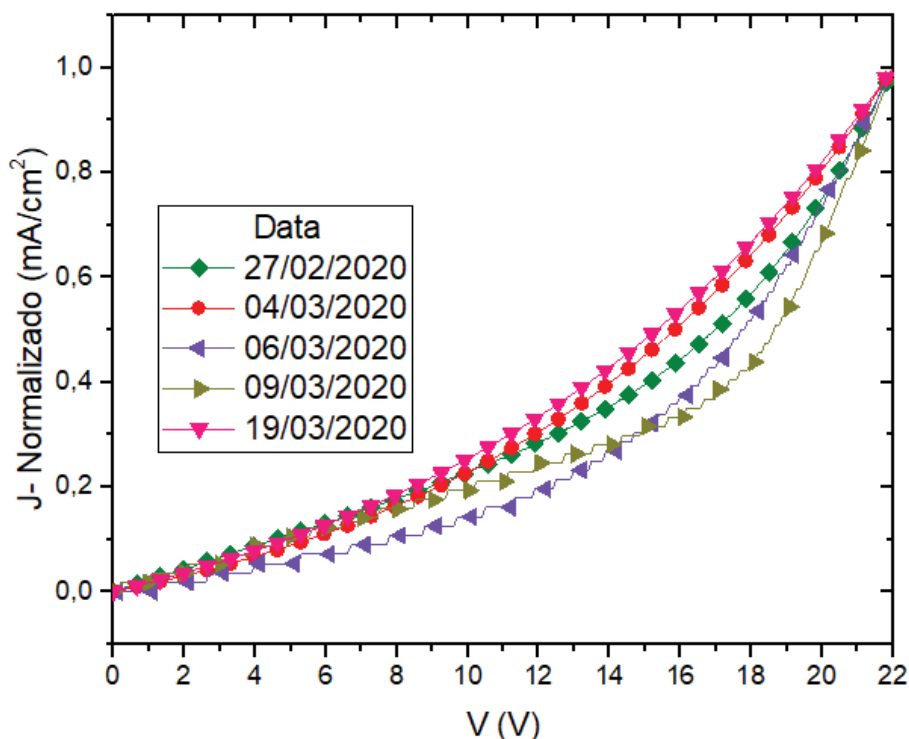


Figura 4. 9: Curvas $J \times V$ características normalizadas para o “OPV terraço” para os testes *outdoor* sob iluminação.

Diante da observação dos dados apresentados nos gráficos normalizados das curvas $J \times V$ de todos os painéis analisados em teste *outdoor* sob iluminação, notamos que o formato da curva no primeiro dia de medida é ligeiramente diferente do formato da curva nos dias seguintes de medidas, o que também é mostrado pelo cálculo do FF. Essa ocorrência apareceu em todos os conjuntos de dados, apesar da medida inicial não ter ocorrido no mesmo dia em todos os painéis. Em uma análise prévia, esse fato pode ter ocorrido porque, no início de funcionamento, o OPV sofre o que é chamado de período de *burn-in*, em que ocorre um período inicial de queda de desempenho. Porém depois o OPV mantém um desempenho constante durante certo período posterior, como já dito na seção 2.3.1. Quando for realizado um acompanhamento em um período maior, será possível certificarmos se essa foi a razão dessa queda de desempenho.

Também é interessante ressaltar que todas as medidas feitas sob iluminação ocorreram durante a mesma estação do ano, o verão, e a temperatura dos dias de medida sob iluminação foi de 27°C, e a umidade relativa do ar média nesses dias foi de 65 %, o que, como apresentado na tabela 4.1, é o esperado para as condições climáticas em países tropicais, de acordo com o ISO 291:2008.[109].

Através do teste *outdoor* sob iluminação, notamos que o “OPV interno” foi o que apresentou uma eficiência maior em relação aos outros painéis analisados neste trabalho, lembrando que todos os painéis utilizam a mesma camada ativa e foram produzidos do mesmo modo. As variações de área são consideradas no cálculo da densidade de corrente, o que se reflete no cálculo dos demais parâmetros fotovoltaicos.

Uma possível explicação para essa melhora na resposta do “OPV interno”, em relação aos demais painéis, é o fato de ele possuir uma superfície de vidro – considerado “fumê”, com película que impede que parte da radiação solar incida dentro do ambiente interno da estação tubo – entre o painel e o ambiente externo. Dessa forma, uma hipótese para que a resposta do “OPV interno”, sob iluminação, seja melhor é que o vidro esteja absorvendo parte da radiação que não é eficiente na geração de cargas, pois está usando uma energia luminosa mais concentrada. Para confirmarmos esse comportamento, será necessário realizar medidas de transmitância e absorção com o vidro.

Além disso, pode ser um indicativo de que a exposição direta à luz afete mais intensivamente o desempenho do OPV, como observado em trabalho anterior feito pelo nosso grupo, que analisou a degradação de filmes através de testes *indoor*, onde os filmes expostos à luz apresentaram uma maior degradação em comparação aos filmes não expostos à luz [113].

4.2.2 Teste *outdoor* no escuro

A curva característica $J \times V$ no escuro esperada para um OPV em funcionamento ideal é aproximada à curva característica de um diodo, assim, mesmo sem a iluminação, podemos atestar se o OPV está em seu funcionamento padrão, ou seja, como um dispositivo fotovoltaico deveria funcionar. Desse modo, no dia 19 de

março de 2020, realizamos os testes *outdoor* no escuro no “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço” (figura 4.10).

Através da análise gráfica qualitativa, é notável que os “OPV interno” e “OPV janela” resultaram numa curva característica $J \times V$ com uma resposta melhor. Averiguando o modo como cada OPV utilizado neste trabalho está instalado, notamos que os “OPV interno” e “OPV janela”, além da proteção oferecida pelo encapsulamento de PET, possuem uma superfície de vidro entre o painel e o ambiente externo. Na literatura, encontramos que o vidro é considerado um bom material para encapsulamento por ser transparente e não ser deformado por altas temperaturas, com taxas muito baixas de penetração de humidade e oxigênio em condições de utilização em ambiente externo, ao ar livre [114, 115].

Sabemos que todos os painéis analisados estão expostos às variações climáticas similares, como mudança de temperatura e umidade. Além disso, por estarem localizados em meio urbano, estão sujeitos à deposição de poeira, visto que não foi realizada nenhuma limpeza dos painéis desde o dia em que foram instalados. Portanto, a possível razão para que os “OPV interno” e “OPV janela” terem uma resposta melhor é a proteção pelo vidro que esses dois painéis têm em comum.

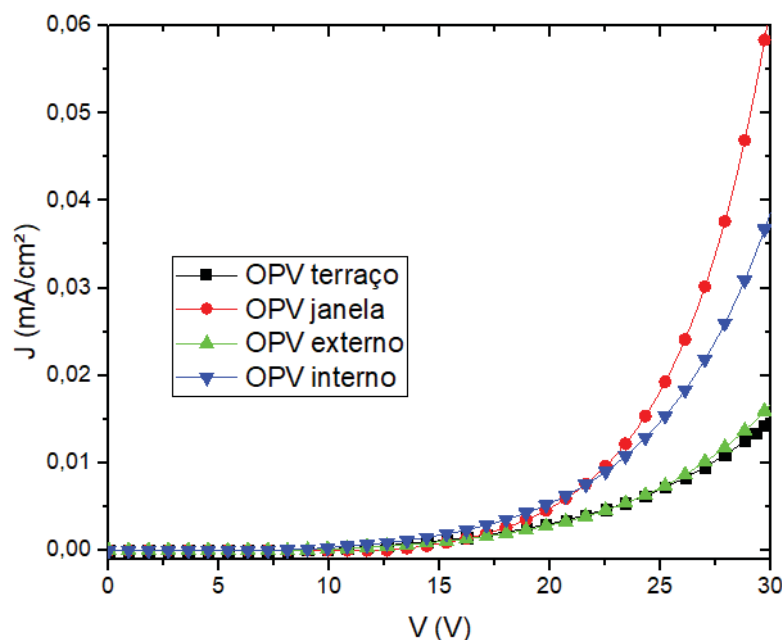


Figura 4. 10: Curva característica $J \times V$ no escuro para o “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço”, realizada no dia 19 de março de 2020.

Além disso, comparando as curvas obtidas para o “OPV interno” e “OPV janela” no dia 19 de Março de 2020, notamos que entre eles a melhor resposta é a do “OPV

janela”, provavelmente porque o vidro da janela é totalmente transparente, enquanto o vidro da lateral da estação tubo tem aspecto de vidro “fumê”, ou seja, um tipo de vidro que filtra parte da luz, sendo semitransparente. Também notamos que as curvas obtidas para o “OPV externo” e “OPV terraço” coincidiram uma sobre a outra, sendo que uma possível razão seja o fato de estarem expostas a condições mais similares entre si.

Durante o período de pesquisa, a partir do final do mês de março de 2020, o acesso ao Campus Centro Politécnico, onde estão localizados os painéis, foi dificultado devido às normas adotadas pelo estado do Paraná e pela cidade de Curitiba em resposta à pandemia causada pelo COVID-19, doença causada por um vírus e que até o momento atual não foi encontrado tratamento medicamentoso nem vacina. Por isso, atualmente o isolamento social está sendo mantido, com a saída de casa permitida apenas para serviços e necessidades essenciais.

No entanto, seguindo as normas determinadas pela Secretaria de Saúde da cidade de Curitiba, foi obtido acesso ao Centro Politécnico para a realização de algumas medidas, utilizando o local apenas durante o tempo necessário para a medida, sendo que toda a análise de dados foi feita em casa. Assim, no dia 08 de junho de 2020 foram realizados os testes *outdoor* no escuro no “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço” (figura 4.11).

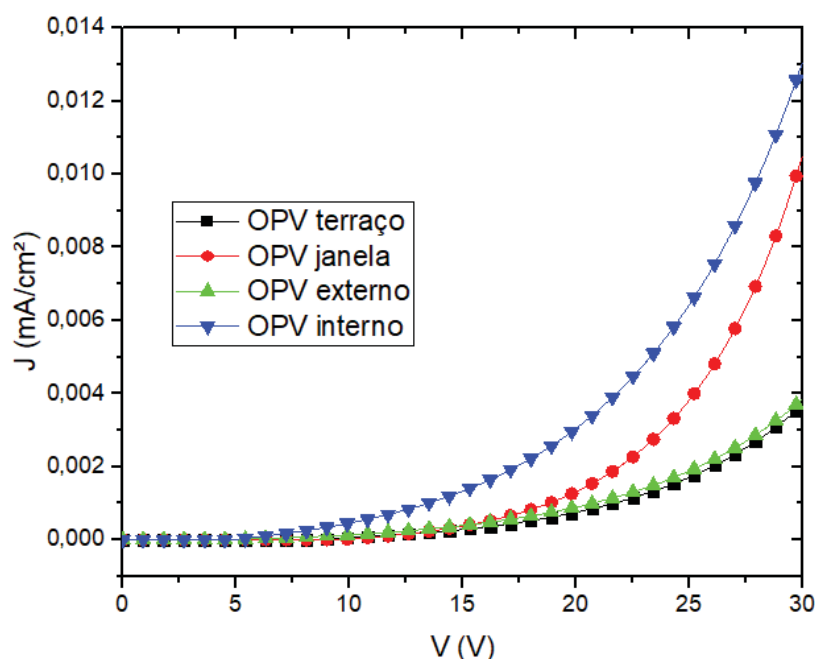


Figura 4. 11: Curva característica JxV no escuro para o “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço”, realizada no dia 08 de junho de 2020.

Observando o gráfico das curvas características $J \times V$ no escuro para os “OPV externo”, “OPV interno”, “OPV janela” e “OPV terraço”, notamos primeiramente uma diferença em relação ao gráfico mostrado na figura 4.10, sendo que, nessa medida anterior, a melhor resposta era dos “OPV interno” e “OPV janela”, sendo que o “OPV janela” possuía uma reposta ligeiramente melhor que todos os demais, inclusive do “OPV interno”. No entanto, realizando a análise gráfica qualitativa da figura 4.11, notamos que a melhor resposta continua sendo dos “OPV interno” e “OPV janela”, porém, nessa medida atual, o “OPV interno” é o que apresenta uma reposta ligeiramente melhor que todos os demais, inclusive do “OPV janela”.

Foi realizada a comparação das medidas no escuro nesses dois períodos de medida, para o mesmo painel, apresentando gráficos comparativos para cada painel individualmente, como mostra a figura 4.12.

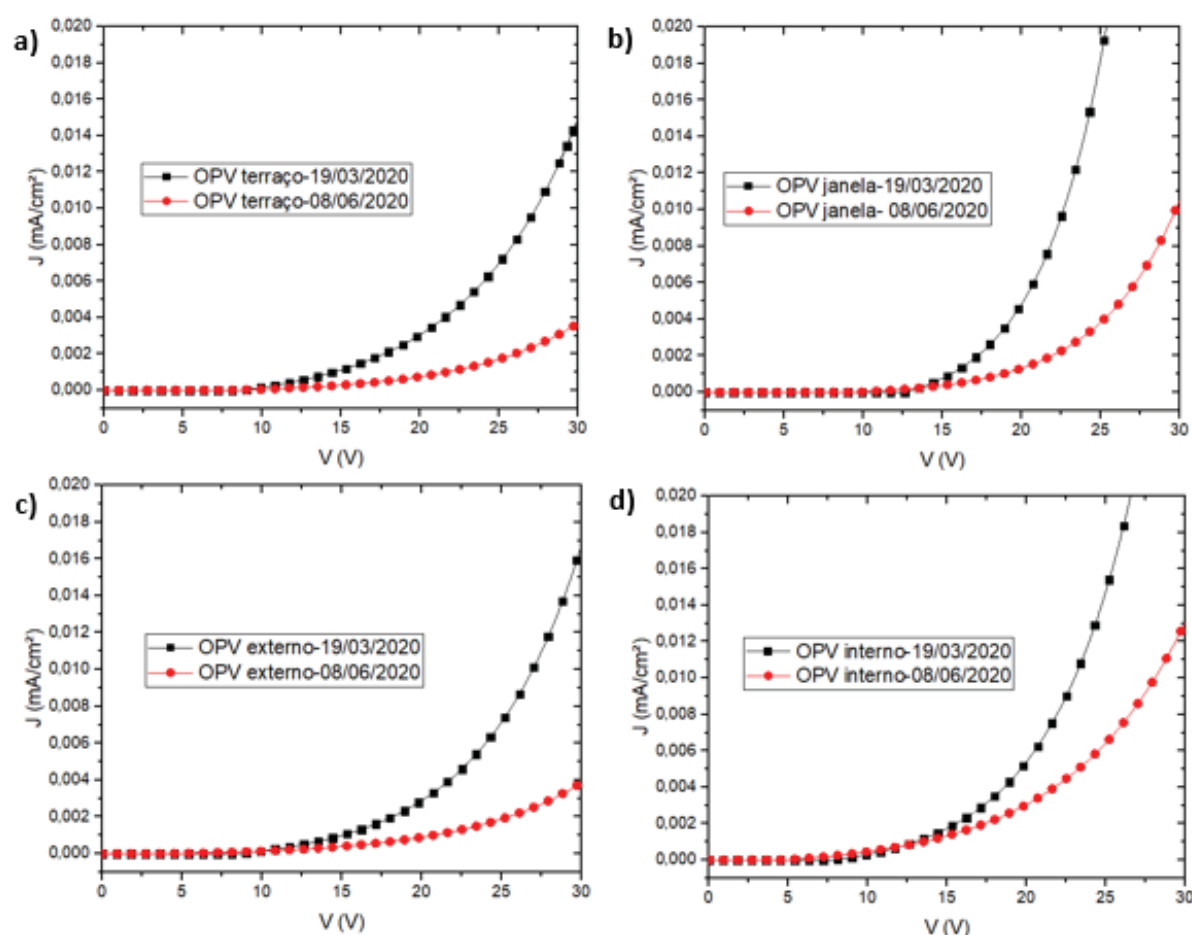


Figura 4. 12: Comparativo de teste *outdoor* no escuro entre os dias 19 de março de 2020 e 08 de Junho de 2020, para os a) “OPV terraço”, b) “OPV janela”, c) “OPV externo” e d) “OPV interno”.

Pela análise do formato da curva, percebemos que todos os OPVs apresentaram uma mudança entre o primeiro dia de medida e a medida posterior, sendo que o “OPV janela” e o “OPV interno” foram os que apresentaram menor mudança, em comparação com os demais.

No caso dos testes *outdoor* no escuro, temos medidas que ocorreram em duas estações do ano diferentes, pois o primeiro dia de medida de escuro, no dia 19 de março de 2020, era no fim do verão e começo de outono, com temperatura média de 24°C, e no dia 08 de junho de 2020, era o período durante a estação de outono, próximo ao início do inverno, com temperatura média de 17°C.

Um dos motivos dessa variação no formato da curva, apresentada na figura 4.12, deve ser atribuído à variação de temperatura entre um dia de medida e o outro. No dia 19 de março de 2020, no período da noite, quando a medida foi feita no escuro, a temperatura era de 20°C, enquanto no dia 08 de junho de 2020, no momento em que a medida foi realizada a temperatura era de 12°C.

Sabemos que o transporte de elétrons e buracos, na camada ativa de um OPV, depende da temperatura. Sob uma temperatura mais baixa, esse transporte ocorre mais lentamente, portanto esse fato justifica as curvas JxV no escuro no segundo dia de medida apresentarem uma inclinação menor, em comparação à medida no escuro do primeiro dia de medida.

Para fins de análise qualitativa – investigando apenas o formato da curva JxV no escuro de forma comparativa entre o primeiro dia de medida e o segundo dia de medida e considerando a máxima corrente gerada pela aplicação de tensão no momento da medida em cada um dos dias separadamente –, foram normalizados os gráficos de cada dia de medida no escuro e foi elaborado um gráfico comparativo das medidas normalizadas nos dois dias de medida, para cada painel, conforme apresentado na figura 4.13.

Por meio do estudo qualitativo das medidas comparativas normalizadas no escuro (Figura 4.13), é possível notar uma alteração no formato da curva entre o primeiro dia de medida e o segundo dia, em todos os OPVs, demonstrando que a resposta elétrica do painel nesses dois dias de medida foi realmente diferente.

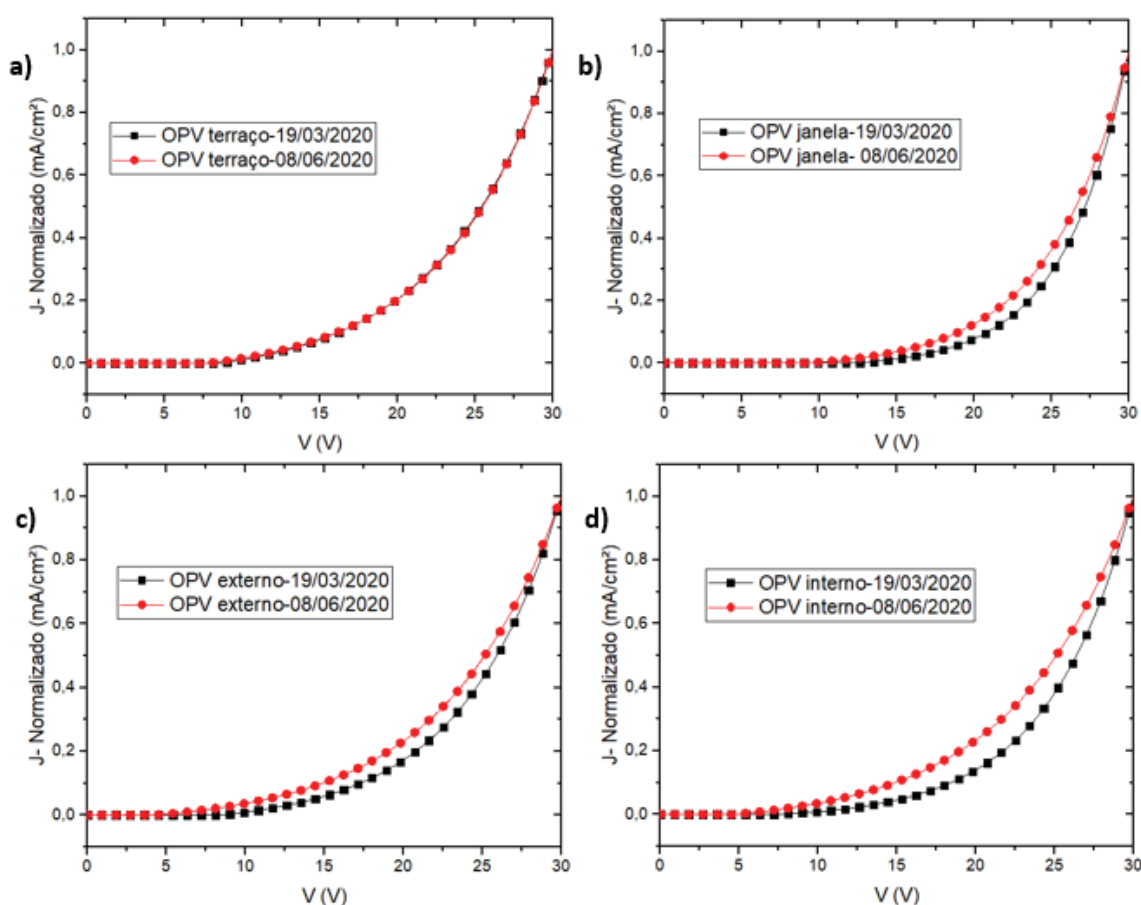


Figura 4. 13: Comparativo normalizado de teste *outdoor* no escuro entre os dias 19 de março de 2020 e 08 de junho de 2020, para os **a)** “OPV terraço”, **b)** “OPV janela”, **c)** “OPV externo” e **d)** “OPV interno”.

Sabendo que as medidas foram feitas no escuro, sob as mesmas condições de iluminação, uma das causas dessa variação de resposta elétrica das curvas pode ser a variação climática entre os dias de medidas. Segundo um estudo feito com dispositivos em heterojunção de volume, quando aumentada a temperatura sobre o dispositivo, ocorria um aumento de FF e de J_{sc} [116]; no nosso caso, o primeiro dia de medida era um dia mais quente e o segundo dia era um dia mais frio, como já dito.

4.3 MONITORAMENTO DA MICRO USINA FOTOVOLTAICA- SOFTWARE

O monitoramento de dados de geração de energia de uma usina fotovoltaica é importante porque auxilia no diagnóstico rápido de possíveis falhas no sistema, evitando, assim, que ocorram maiores perdas de desempenho da usina, ou algum risco de acidente no local onde ela está instalada. Como já dito, o monitoramento da

micro usina fotovoltaica é realizado através de um software que acompanha o equipamento microinversor, o aplicativo *Microinverter Appsystem*®, e pode ser acessado por aplicativo de celular ou pelo software no computador.

Sabemos que a tecnologia de OPV é relativamente nova, e ainda está se inserindo no mercado. Logo, é necessário pesquisar sobre a melhor forma de se promover a instalação de uma usina fotovoltaica orgânica, segundo seu potencial de geração de energia e suas possibilidades de integração para uso como uma fonte de energia viável. Isso é necessário porque existem muitas pesquisas sobre o funcionamento do OPV em escala laboratorial, mas ainda é pouco conhecido seu desempenho em larga escala, fora do ambiente de laboratório [117,118]. No caso aqui estudado, como foi apresentado, optamos por uma instalação integrada à rede elétrica do edifício.

Na seção anterior, foram apresentados os dados de testes *outdoor* sob iluminação e no escuro, realizados em OPVs individuais, sendo obtidos através das medidas os parâmetros fotovoltaicos para cada painel em cada dia de teste. Também foram realizadas análises comparativas entre esses OPVs.

Como forma de relacionar as medidas realizadas em OPVs individuais aos dados de monitoramento da micro usina fotovoltaica, onde não é realizado o acompanhamento dos OPVs de forma individual, mas como um conjunto, escolhemos apresentar os dados de geração de energia e potência nos mesmos dias em que foram realizados os testes *outdoor* dos painéis individuais. Esses dados são obtidos através do software de monitoramento, no qual é possível acessar remotamente os dados históricos de geração da micro usina fotovoltaica.

No Campus Centro Politécnico, onde está instalada a micro usina fotovoltaica, há uma estação de medidas meteorológicas e climáticas do INMET- Instituto Nacional de Meteorologia, que possui um banco de dados com acesso disponível na internet. Através desse banco de dados, obtivemos os dados de radiação solar.

Na figura 4.14, é apresentada a radiação solar no dia 27 de janeiro de 2020 e a potência gerada no mesmo dia. Nas figuras seguintes, também apresentamos o mesmo modelo de dados, com a radiação solar e a potência gerada nos mesmos dias em que foram realizados testes *outdoor*. A plataforma de acesso de dados do INMET fornece os dados de radiação em formato gráfico.

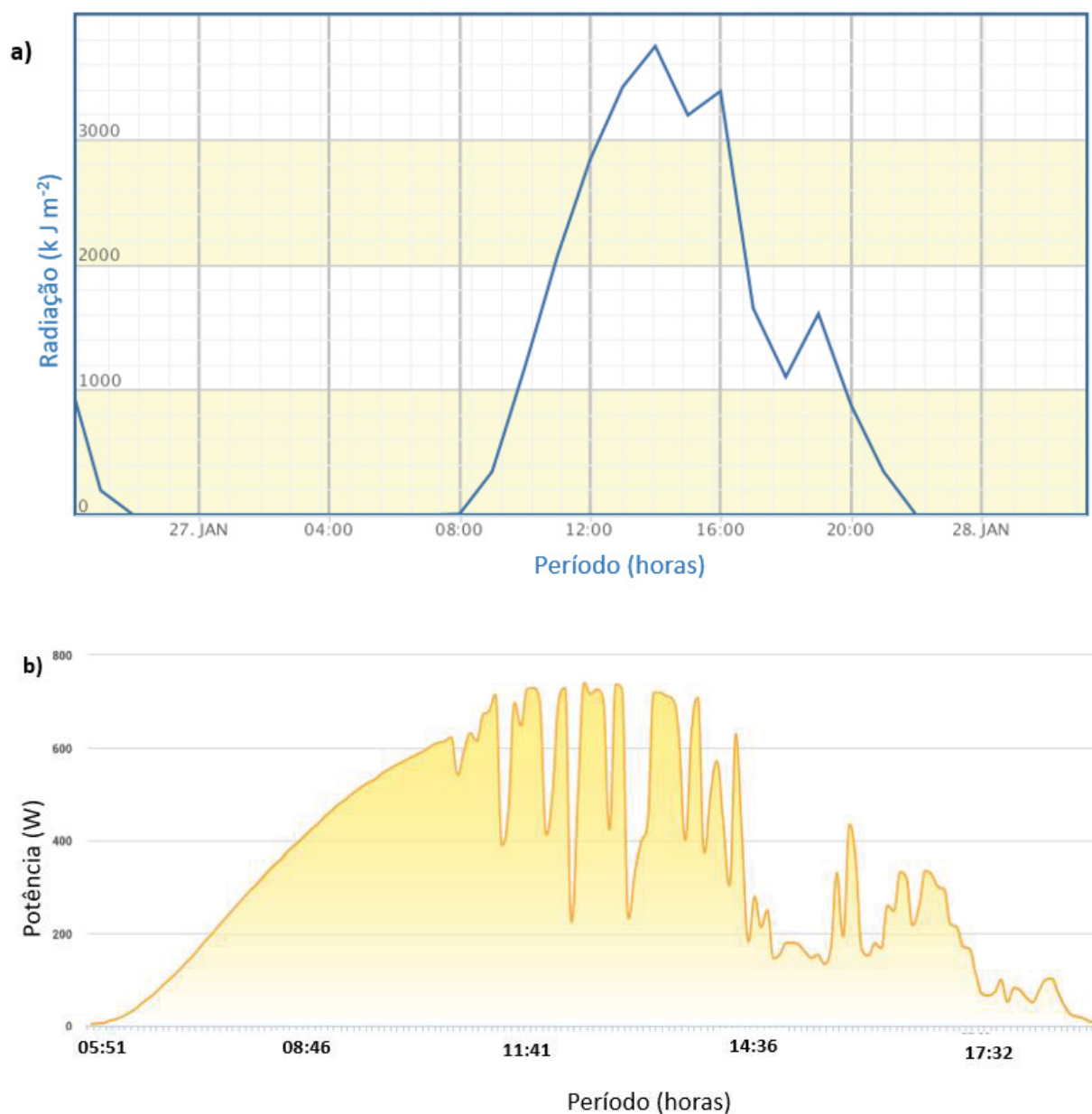


Figura 4. 14: **a)** Radiação Solar e **b)** potência solar gerada no dia 27 de janeiro de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem ®, respectivamente.

Pela análise gráfica qualitativa da figura 4.14, notamos que, no período do dia em que a radiação é variante, provavelmente devido a nuvens, a geração de potência também apresenta grande variação. Notamos também que a potência é gerada desde o amanhecer, às 5:51h até as 19:07h desse dia, o que é o esperado em um dia de verão, com os dias mais longos. A geração de potência máxima nesse dia foi de 740W, e a radiação máxima foi de 3742 kJ/m^2 e uma geração de energia total nesse dia de 4,57 kWh.

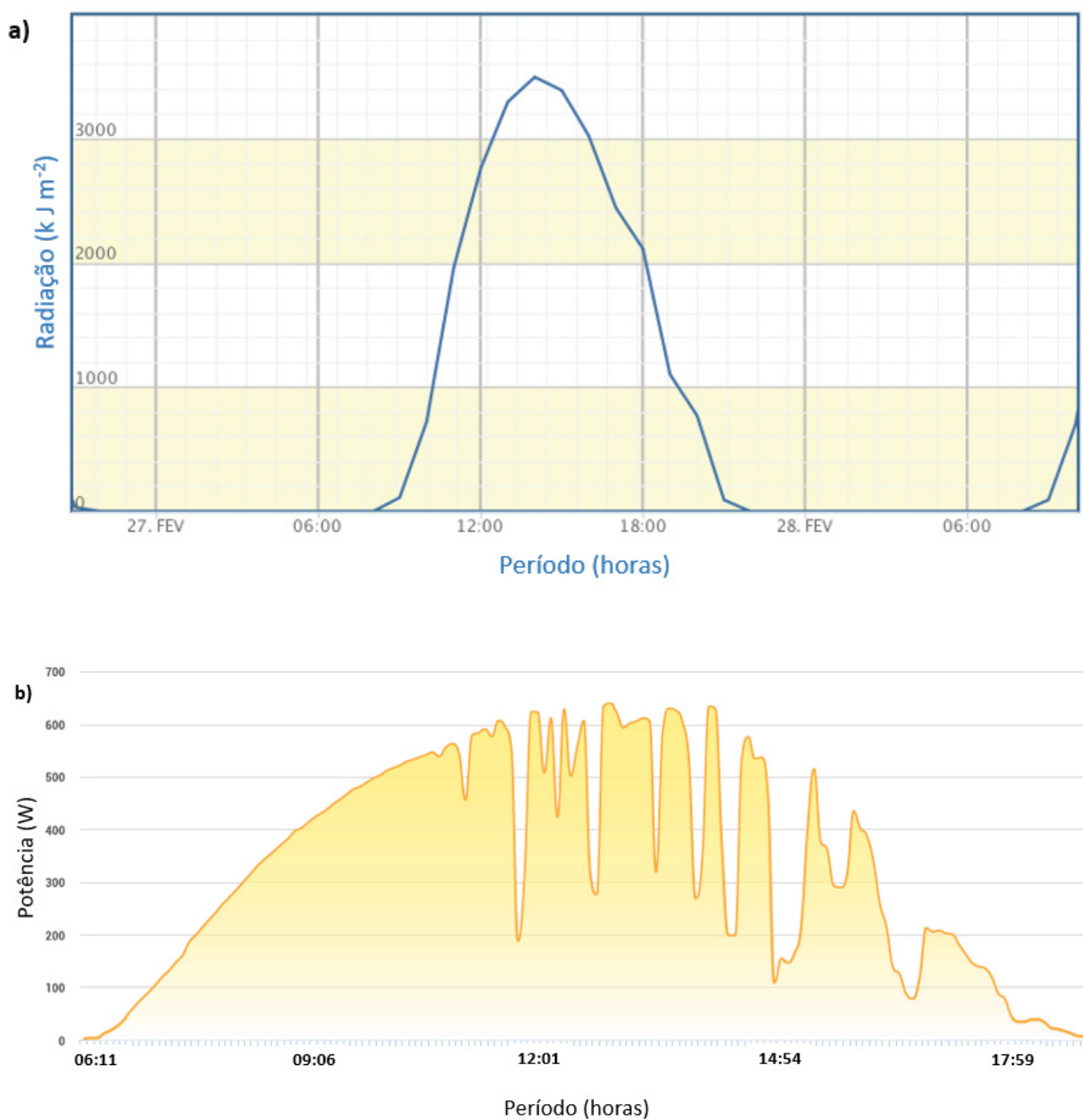


Figura 4. 15: a) Radiação Solar e **b)** potência solar gerada no dia 27 de fevereiro de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente.

Através da análise qualitativa da figura 4.15 e dos dados disponíveis no software, no dia 27 de fevereiro de 2020, a radiação máxima foi de 3492 kJ/m², a potência máxima gerada de 639 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 4,27 kWh.

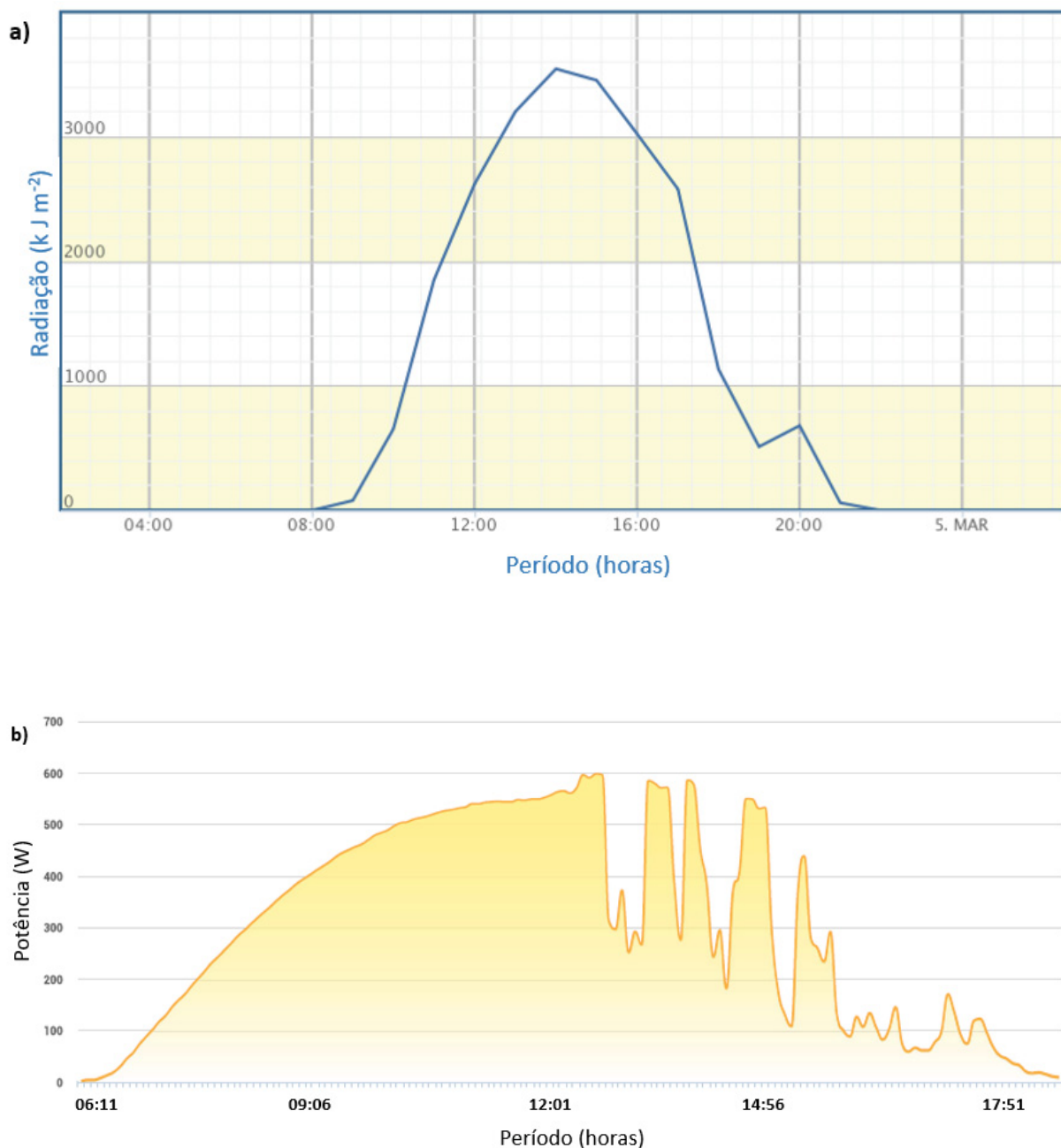


Figura 4. 16: a) Radiação Solar e **b)** potência solar gerada no dia 04 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem ®, respectivamente.

Através da análise qualitativa da figura 4.16 e dos dados disponíveis no software, no dia 04 de março de 2020, a radiação máxima foi de 3542 kJ/m², a potência máxima gerada de 597 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 3,87 kWh. Notamos que a potência gerada e energia total apresentou uma queda em relação aos dias anteriores.

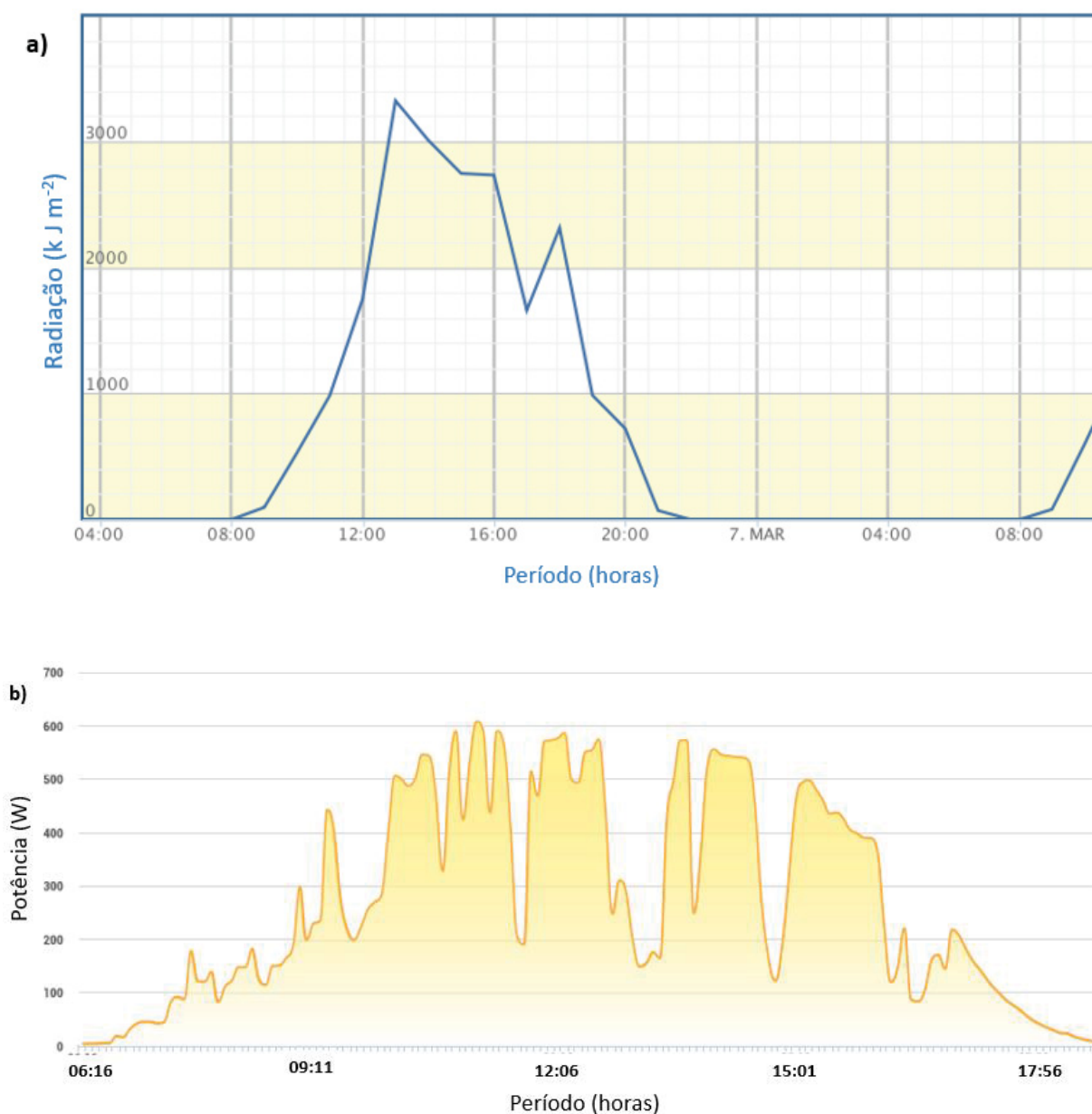


Figura 4. 17: a) Radiação Solar e **b)** potência solar gerada no dia 06 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem ®, respectivamente.

No dia 06 de março de 2020, a radiação máxima foi de 3404 kJ/m^2 , a potência máxima gerada de 607 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 3,64 kWh. É possível perceber que esse dia teve uma grande variação de radiação e, consequentemente, de geração de energia ao longo do dia (figura 4.17). De fato, durante a realização dos testes outdoor, apresentados na seção anterior, nesse dia foi percebida uma dificuldade em obter os dados, por ser um dia instável. Inclusive, as medidas desse dia resultaram em curvas JxV com uma resposta com uma qualidade

diferente das medidas feitas em outros dias, nos mesmos painéis, como foi discutido na seção anterior.

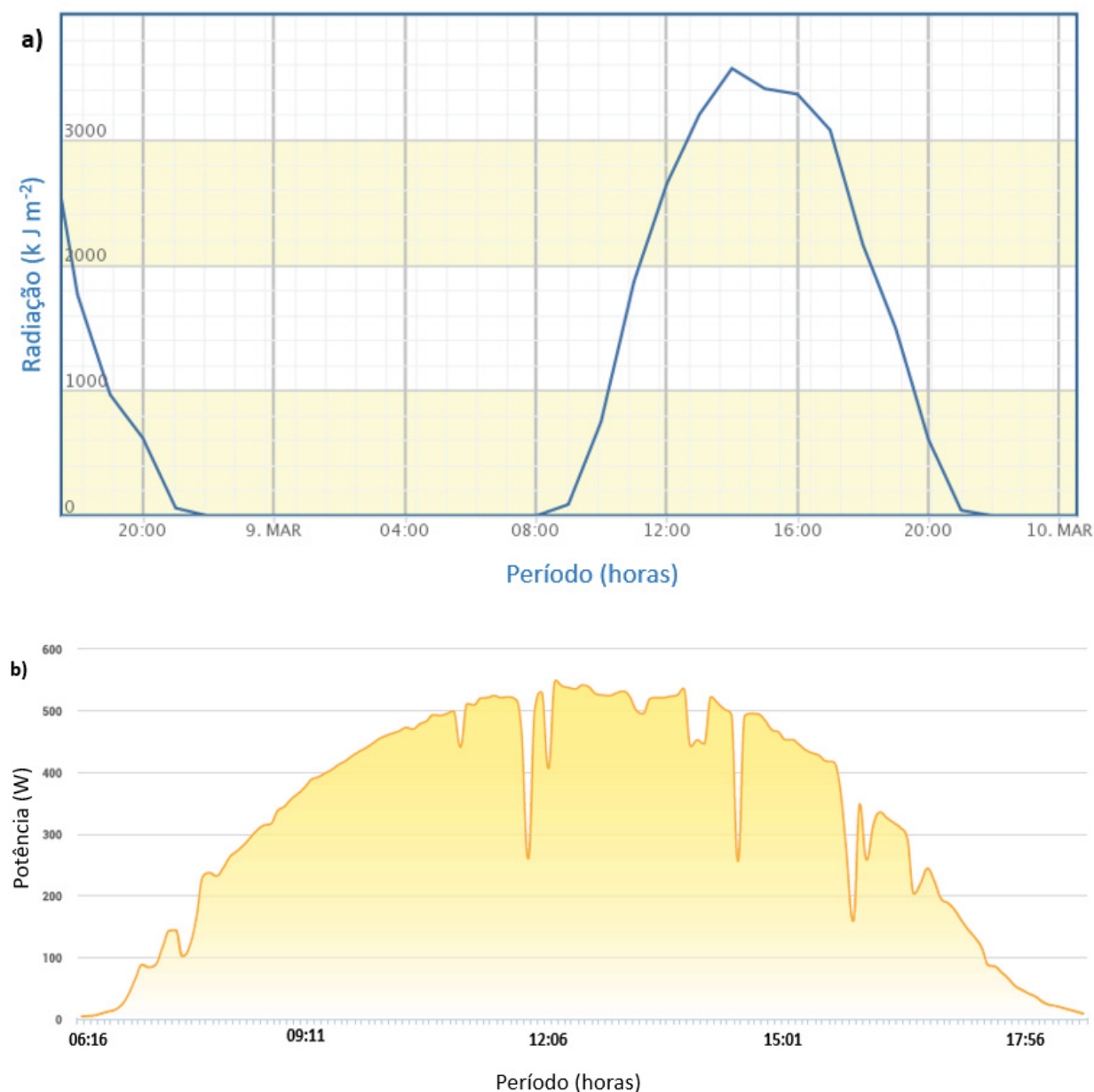


Figura 4. 18: **a)** Radiação Solar e **b)** potência solar gerada no dia 09 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem®, respectivamente.

No dia 09 de março de 2020, a radiação máxima foi de 3566 kJ/m², a potência máxima gerada de 549 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 4,13 kWh. Nesse dia, também é possível perceber alguma instabilidade na geração de energia, com quedas de geração ao longo do período (Figura 4.18).

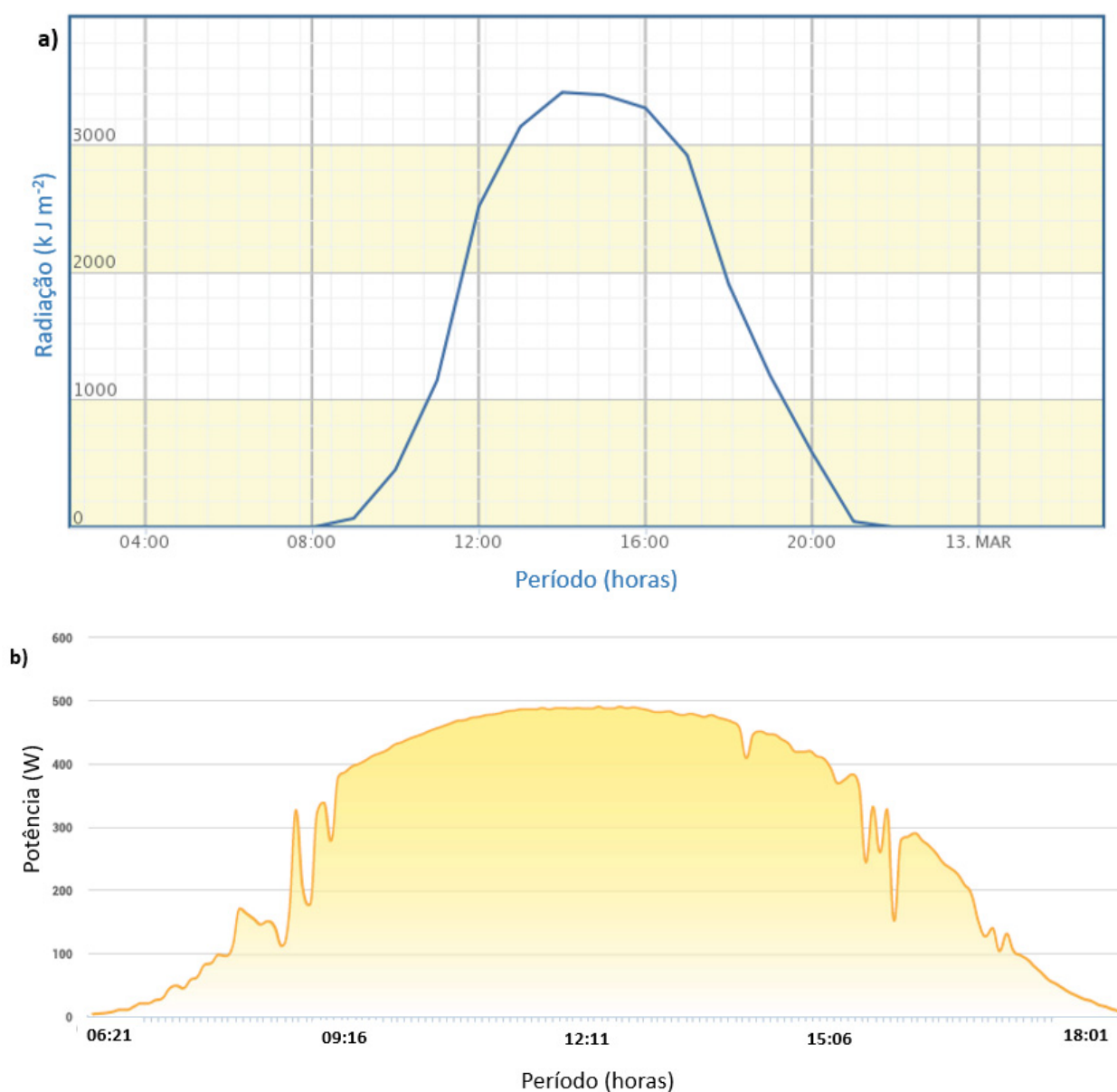


Figura 4. 19: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 12 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem ®, respectivamente.

No dia 12 de março de 2020, a radiação máxima foi de 3404 kJ/m², a potência máxima gerada de 490 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 3,64 kWh. Nota-se que a potência gerada nesse dia está abaixo de 500 W, o que é inferior à potência gerada nos dias anteriores (Figura 4.19).

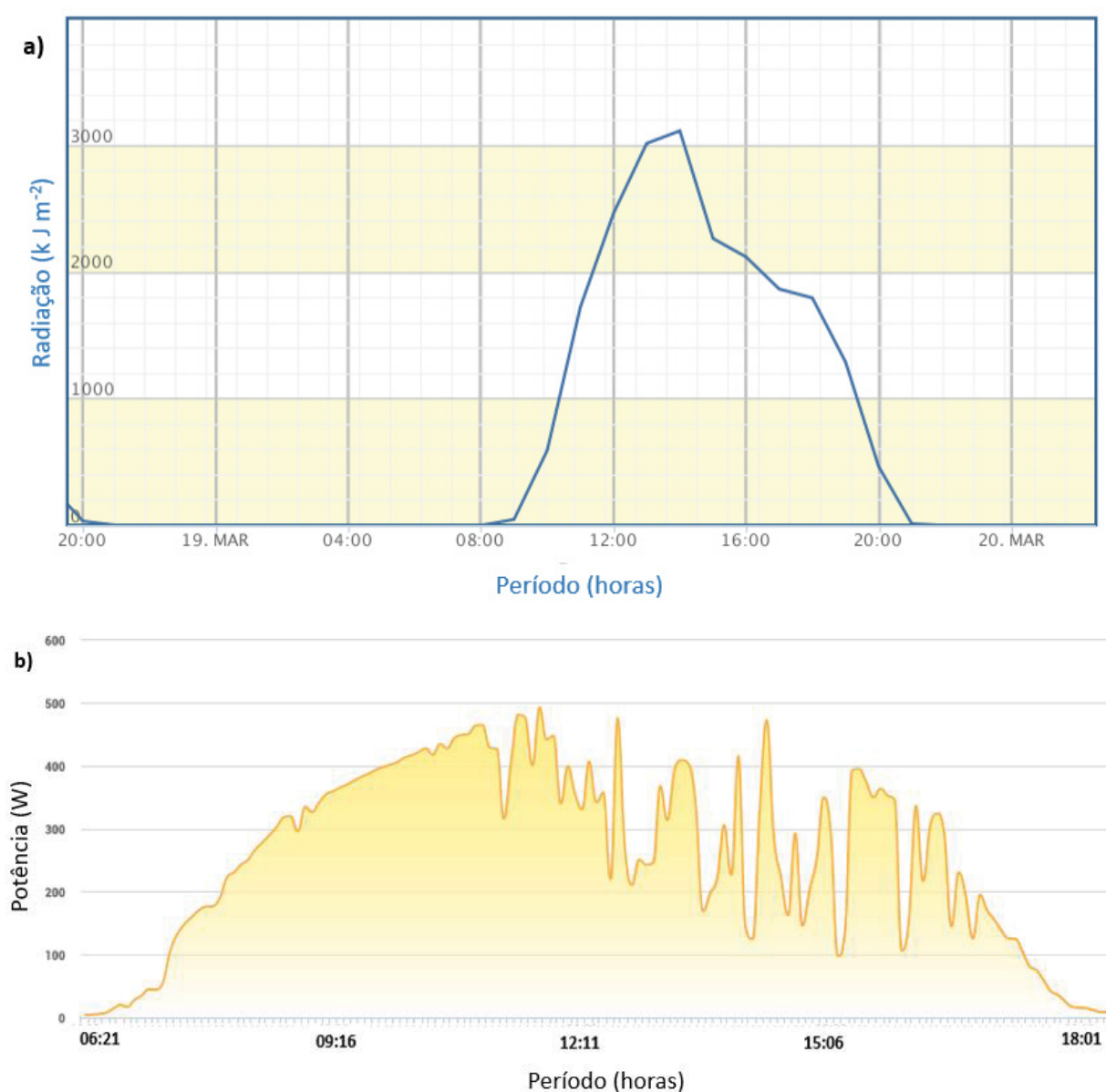


Figura 4. 20: a) Radiação Solar e b) potência solar gerada no dia 19 de março de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem ®, respectivamente

No dia 19 de março de 2020, a radiação máxima foi de 3111 kJ/m², a potência máxima gerada de 493 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 3,16 kWh. Nota-se que o início do período de geração de energia já está ligeiramente mais tardio, pois essa data está próxima do fim do verão e do início do outono (Figura 4.20).

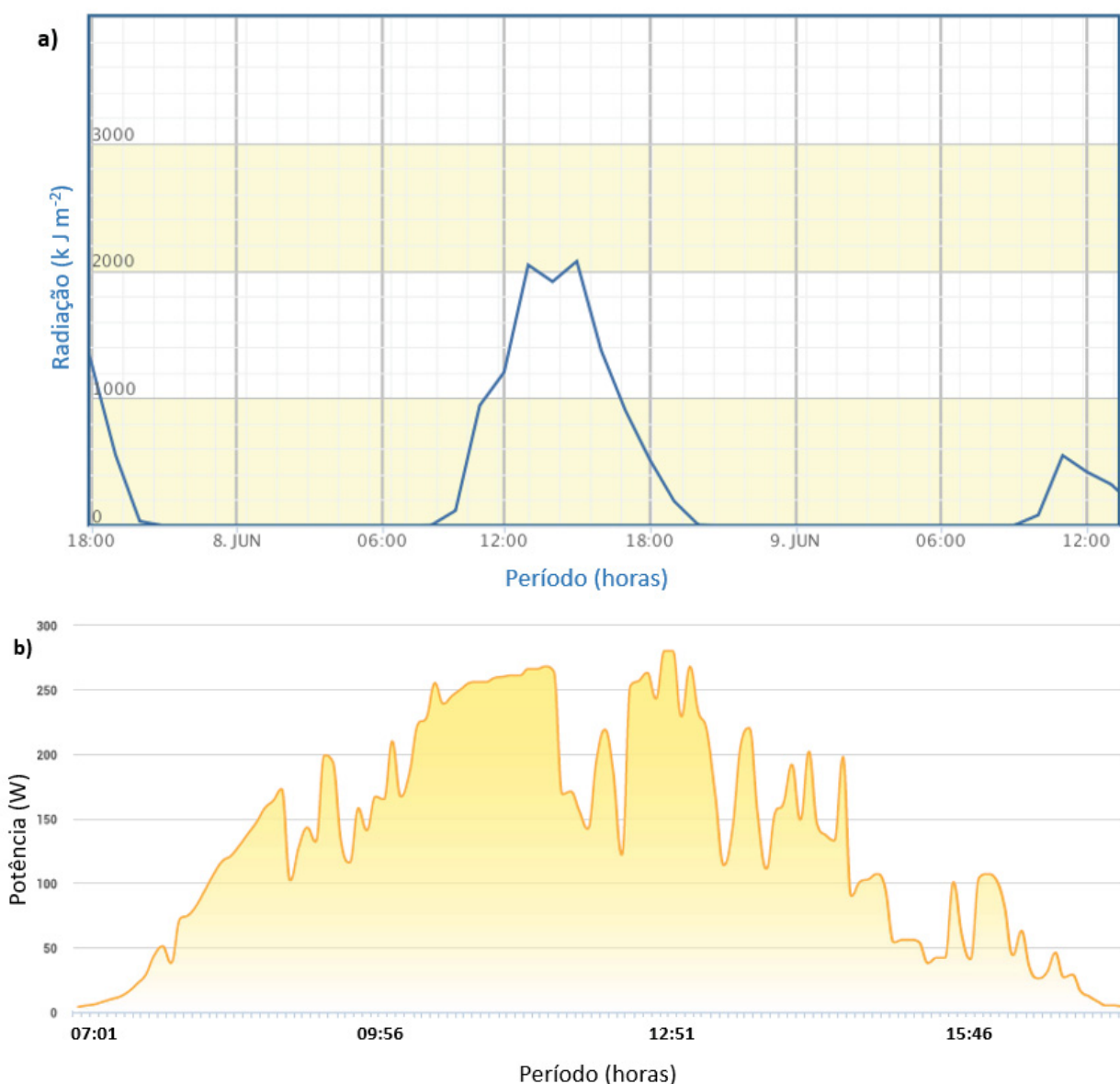


Figura 4. 21: **a)** Radiação Solar e **b)** potência solar gerada no dia 08 de junho de 2020. Fonte: INMET e Microinverter Appsystem ®, respectivamente.

Através da análise gráfica da figura 4.21, notamos que, em relação aos dias anteriores, esse dia não teve uma geração de energia com a mesma quantidade de outros períodos. Sabendo que já estamos no período de outono, o início de geração de energia avançou quase uma hora em relação aos períodos anteriores e o período final de geração de energia também diminuiu, de modo que temos dias com menor duração e, conseqüentemente, com um período menor de Sol a pico. Portanto, nesse período do ano é percebida uma dificuldade maior na obtenção de dados de teste *outdoor* sob iluminação. Nesse dia, apenas realizamos teste *outdoor* no escuro. No

dia 08 de junho de 2020, a radiação máxima foi de 2111 kJ/m², a potência máxima gerada de 280 W, e a energia total gerada nesse dia foi de 1,43 kWh.

Além dos dados obtidos pelo software de monitoramento da micro usina fotovoltaica nos mesmos dias das medidas de testes *outdoor* nos OPVs individuais, também serão apresentados os dados de geração de energia da micro usina, no período de janeiro a junho de 2020, apresentando o total de geração de energia mensal (Figura 4.23).

Assim como obtemos dados de radiação solar diária através da estação de medidas do INMET em Curitiba, obtemos também um gráfico com as variações de radiação solar recebida durante os dias dos meses de janeiro a junho de 2020 (figura 4.22). Além disso, através do banco de dados do INMET, obtemos qual foi a temperatura compensada média em cada um desses meses e a quantidade média de horas de insolação durante o dia, em cada um dos meses. Esses dados são uma média compensada, realizada através dos dados disponíveis no banco de dados do INMET, com acesso pelo site, e estão apresentados em conjunto com os dados de geração total de energia mensal da micro usina fotovoltaica (Figura 4.23).

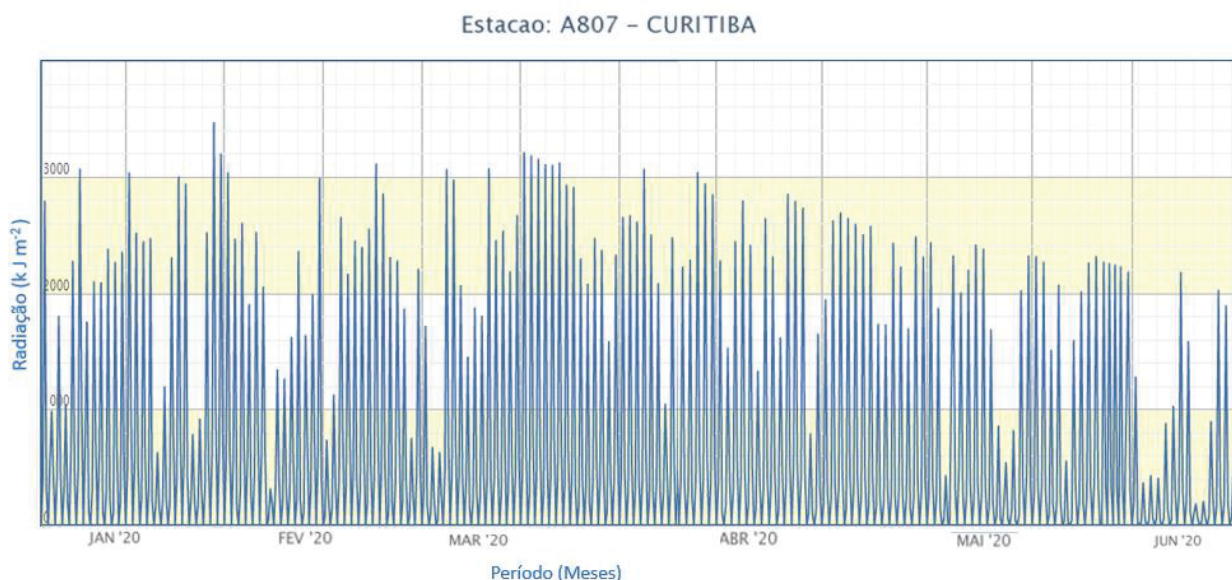


Figura 4. 22: Variação mensal da Radiação Solar. Fonte: INMET.

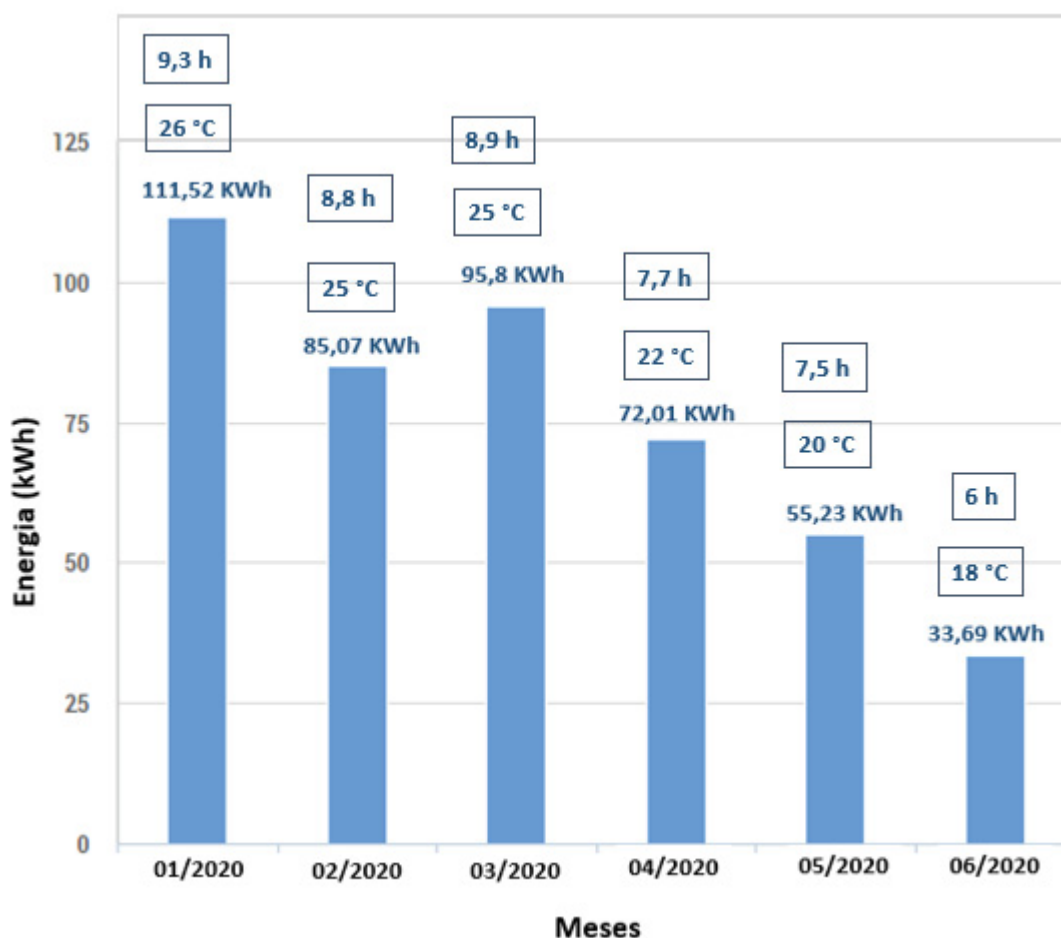


Figura 4. 23: Geração de Energia da Usina Fotovoltaica de janeiro a junho de 2020, com as médias compensadas de temperatura e horas de insolação por dia em cada um dos meses. Fonte: Microinverter Appsystem ® e INMET, respectivamente.

Assim sendo, através da análise conjunta dos dados climáticos e de geração de energia, podemos perceber que uma usina fotovoltaica, constituída por OPVs, como a nossa, tem um potencial de geração de energia considerável. Considerando que estamos localizados na região Sul do Brasil, a usina aqui estudada, no mês de janeiro, que corresponde à estação de verão, teve uma geração de cerca de 2 KWh/m².

Realizado uma comparação com um estudo feito em 2017 [119], em uma usina fotovoltaica com painéis de Silício policristalino, instalados em Porto Velho-Rondônia, região norte do Brasil, que é uma região mais próxima da linha do equador, do que a região Sul, houve uma geração média de 9KWh/m², o que nos conduz a uma conclusão prévia de que a usina fotovoltaica aqui estudada tem uma geração de energia significativa, considerando que a tecnologia em OPV não está aqui para

substituir a tecnologia de fotovoltaicos inorgânicos, mas para oferecer uma nova alternativa de geração de energia utilizando a radiação solar.

Através de uma prévia análise gráfica qualitativa das figuras 4.22 e 4.23, verificamos que o mês de fevereiro foi um mês com grande variação de radiação solar e, dentre os meses da estação do verão (janeiro, fevereiro e março), foi o mês que apresentou menor geração de energia. Como apresentado na seção anterior, foi percebida uma dificuldade no momento de fazer os testes nos OPVs individuais, em razão de que nesse mês houve muitos dias nublados e chuvosos. Por meio da observação dos dados gráficos de precipitação de chuva de janeiro a junho de 2020 (figura 4.24), notamos que os meses de janeiro, fevereiro e junho foram os mais chuvosos até o momento, o que explica o motivo de ter poucas medidas de testes *outdoor* no mês de fevereiro.

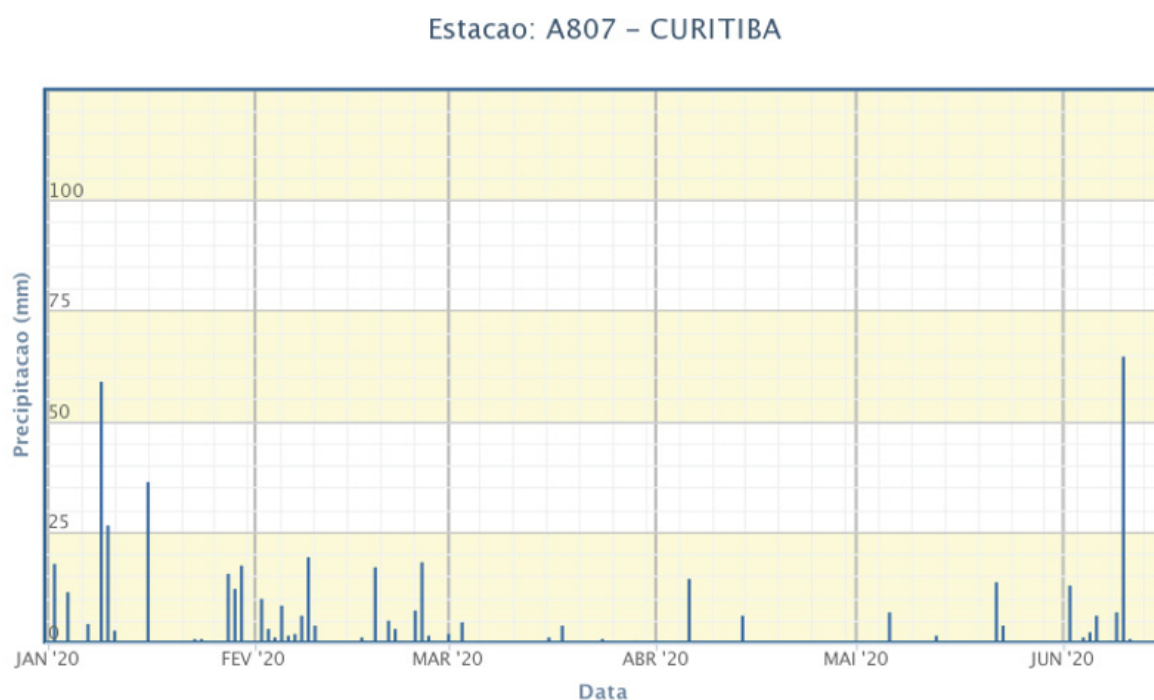


Figura 4. 24: Precipitação de chuva de janeiro a junho de 2020. Fonte: INMET.

Portanto, é possível perceber, através da análise dos dados de geração de energia da micro usina e de radiação solar durante os meses de janeiro a junho de 2020, que a geração de energia diminuiu com o passar dos meses. Isso ocorre porque diminuíram a quantidade de horas de insolação, a temperatura média dos meses e a radiação solar, o que é uma das causas para a diminuição da geração de energia. Como já visto quando foi tratado dos testes *outdoor*, quanto menor a temperatura,

mais lento é o transporte de elétrons e buracos na camada ativa do OPV e, conseqüentemente, menor é a energia gerada.

Outro fato interessante de ressaltar é que com menos horas de insolação diária e uma menor incidência de radiação, menor é a geração de energia, porém ela ainda ocorre, como é possível perceber pelo gráfico de geração de energia da micro usina.

Também é interessante destacar que desde a instalação da micro usina não foi realizada limpeza dos painéis. Como eles estão expostos a condições de ambiente urbano, estão sujeitos à deposição de poeira, que pode ser percebida pelo gráfico de geração de energia, no início da operação. Quando os painéis foram recém-instalados, a geração de energia é maior do que todos os meses subsequentes, momento em que está ocorrendo o acúmulo de poeira sobre os painéis da micro usina.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A geração de energia através de OPVs vêm sendo estudada e, neste trabalho, foi apresentada uma utilização dessa tecnologia em condições reais de funcionamento: fora do ambiente controlado de laboratório, em meio urbano.

A produção de OPVs utilizando o método de deposição por *roll-to-roll*, pode ser considerada atualmente como uma possibilidade de ampliar a aplicabilidade dessa tecnologia fotovoltaica em escala de mercado. O método de deposição de filmes por *slot-die* pode ser facilmente adaptável para produção em larga escala em modo de deposição por *roll-to-roll*. Além disso, foi notado que o método de deposição de filmes por *slot-die* é um método de produção rápido e com pouco desperdício de material.

Através do estudo feito neste trabalho, podemos ter uma compreensão melhor da estabilidade e da geração de energia de OPVs que já estão disponíveis no mercado. No caso estudado, os painéis se mostraram estáveis durante o funcionamento, ao longo do período analisado, em relação à eficiência e à geração de energia, sendo possível obter uma concepção prévia do potencial e das limitações dos OPVs.

Foi observado, no estudo feito, que os painéis que possuíam uma superfície de vidro entre eles e o ambiente externo apresentaram uma resposta elétrica melhor durante o período em que foram realizados os testes. Isso pode ser um indicio de que a possível causa de queda de desempenho de um OPV ao longo do período de funcionamento seja a exposição direta a luz, o que foi apresentado anteriormente em trabalhos do nosso grupo de pesquisa, e o fato de o vidro ser um material mais eficiente como encapsulamento.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os OPVs são uma opção viável de geração de energia, apresentando um desempenho considerável, diversificando a utilização de fotovoltaicos como fonte de energia.

Além disso, foi possível perceber que, de acordo com o passar dos meses, desde janeiro a junho de 2020, a resposta elétrica dos OPVs individuais foi diferente, assim como a geração de energia da micro usina – os OPVs continuam no mesmo local em que foram instalados e todos expostos a condições ambiente de um meio urbano. Algumas das causas dessa mudança de desempenho dos OPVs são a

diminuição da temperatura, o menor período em horas de insolação diária e a deposição de poeira sobre os painéis.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através deste trabalho, surgiram algumas questões que ainda podem ser averiguadas. Para isso, como perspectiva de trabalhos futuros, continuaremos os testes para analisar o desempenho dos OPVs aqui estudados e o monitoramento da usina fotovoltaica. Buscaremos produzir dispositivos em laboratório por meio do método de deposição por *slot-die*, assim como verificar qual a melhor forma de confeccionar a arquitetura do dispositivo, realizando medidas para atestar seu funcionamento e aprimorar o modo de produzir esses dispositivos.

Assim como temos um trabalho em andamento no nosso grupo de pesquisa, no qual é pesquisado o desempenho de OPVs comerciais instalados sobre a Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio, e o efeito da deposição de poeira sobre estes OPVs [120], também iremos analisar qual a implicação da deposição de poeira ao desempenho dos OPVs estudados neste trabalho, que estão instalados no prédio do Setor de Ciências Exatas e na lateral da Estação de Pesquisa Tubo de Ensaio, localizados no campus Centro Politécnico da UFPR. Além disso, proporemos soluções para que a deposição de poeira não afete na degradação dos painéis, pensando em métodos e frequência da limpeza.

Também realizaremos a análise de transmitância e absorção do vidro da lateral da estação tubo e do vidro das janelas. Para isso, será necessário obter uma amostra desses vidros, sendo que um é totalmente transparente e o outro possui uma película protetiva. Através dessa análise, verificaremos como essa camada de barreira está afetando o desempenho dos OPVs analisados.

REFERÊNCIAS

- 1 *International Energy Outlook*, 2019 (IEO-2019). [S.l.; s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2019.pdf>>. Acesso em: 02 de Março de 2020.
- 2 *BP Statistical Review of World Energy*, 68^a ed, 2019. [S.l.; s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>>. Acesso em: 02 de Março de 2020.
- 3 *Projections of Future Changes in Climate - Fifth Assessment Report - Synthesis Report- Summary for Policymakers*. Working Groups of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2018. [S.l.; s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 4 PATEL, K. Antarctica Melts Under Its Hottest Days on Record. *The Earth Observatory*, fev. 2020. [S.l.]. Disponível em: <<https://earthobservatory.nasa.gov/images/146322/antarctica-melts-under-its-hottest-days-on-record>>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 5 *Matriz Energética e Elétrica- Empresa de Pesquisa Energética*. [S.l.; s.n.]. Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 6 PEREZ, R.; PEREZ, M. A Fundamental Look At Supply Side Energy Reserves For The Planet. *IEA-SHCP-Newsletter*, v. 62, p. 4-6, nov. 2015.
- 7 International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook 2019*, IEA, Paris, 2019. [s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 8 International Energy Agency (IEA). *Installed power generation capacity by source in the Stated Policies Scenario, 2000-2040*. IEA, Paris, 2019. [s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/installed-power-generation-capacity-by-source-in-the-stated-policies-scenario-2000-2040>>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 9 Energy Technology Perspectives 2016, *IEA*, Paris, 2019. [s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2016>>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 10 Tao, J.; Yu, S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.141, p. 108–124, out. 2015.
- 11 *Snapshot of global photovoltaic markets 2018*. International Energy Agency, Paris, 2016. [s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2020/01/IEA-PVPS_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2017.pdf>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.

12 PERLIN, J. *From Space to Earth: Story of Electricity*. Aatec Plublications, Ann Arbor, Michigan, 1999.

13 KIBRIA, M. T.; AHAMMED, A.; SONY, S. M.; HOSSAIN, F. A Review: Comparative studies on different generation solar cells technology. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL ASPECTS OF BANGLADESH, 5., 2014, Bangladesh. *Proceedings...*, Bangladesh, 2014, v. 51, p. 51-53.

14 BAGNALL, D. M.; BORELAND, M. Photovoltaic technologies. *Energy Policy*, v. 36, n. 4390, 2008.

15 JEAN, J.; BROWN, P. R.; JAFFE, R. L.; BUONASSISI, T.; BULOVIĆ, V. Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, v. 8, n. 4, p. 1200-1219, fev. 2015.

16 *Renewables-2019 Global Status Report*- Renewable Energy. Policy Network For The 21st Century. [S.l.; s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.

17 Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. *Photovoltaics Report; 2015*. [S.l.; s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/P_hotovoltaics-Report.pdf>. Acesso em: 03 de Abril de 2020.

18 ROSENCHER, E.; VINTER, B. *Optoelectronics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

19 International Energy Agency Photovoltaic Power System Program. Trends 2015 in *Photovoltaic Applications*; 2015. [S.l.; s.n.]. Relatório técnico. Disponível em: <https://www.solar-united.org/wp-content/uploads/2017/02/IEA-PVPS_-_Trends_2015_-_MedRes3.pdf>. Acesso em: 03 de Abril de 2020.

20 CARLÉ, J. E.; et al. Overcoming the Scaling Lag for Polymer Solar Cells. *Joule-Elsevier*, v. 1, n. 2, p. 274–289, out. 2017.

21 LIU, Q. et al. 18% efficiency organic solar cells. *Science Bulletin*, v. 65, p. 272- 275, 2020.

22 SPANGGAARD. H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 83, n. 2, p. 125–146, Jun. 2004.

23 CHAMBERLAIN, G. A. Organic solar cells: A review. *Solar Cells*, v. 8, n. 1, p. 47–83, 1983.

24 SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, v. 258, n.5087, p. 1474–1476, 1992.

25 YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 1995.

- 26 JØRGENSEN M. et al. The state of organic solar cells: A meta-analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 119, p. 84–93, 2013.
- 27 JIANG, W.; LI, Y.; WANG, Z. . Tailor-Made Rylene Arrays for High Performance n-Channel Semiconductors. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, n.10, p. 3135–3147, 2014.
- 28 CHENG, P.; LI, G.; ZHAN, X.; YANG, Y. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photonics*, 12(3), 131–142, 2018.
- 29 DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. *Polímeros Semicondutores*. 1ª Ed. Editora Livraria da Física, 2012.
- 30 CANESTRARO, C.D., *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos*: Estudo de camadas ativas e eletrodos. 2010. 193f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 31 ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 6. ed. WH Freeman & Co, 1997.
- 32 AKCELRUD, L. *Fundamentos da Ciência de Polímeros*. 1. ed. São Paulo: Editora Manole, 2007.
- 33 HILL, I. G.; KAHN, A.; CORNIL, J.; DOS SANTOS, D. A; BRÉDAS, J. L. Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules: comparison between experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, v. 317, n.3-5, p. 444-450, 2000.
- 34 GREENHAM, N.C. ; FRIEND, R.H. Advances in Research and Applications. In: EHRENREICH, H.; SPAEPEN, F. *Solid State Physics*, San Diego: Academic Press, 1996. p. 1-149.
- 35 BRUTTING, W; ADACHI, C.. *Physics of Organic Semiconductors*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- 36 STOKES, G. G. On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 142, n. 0, p. 463–562, 1852.
- 37 BRISTOW, N. *Outdoor Stability Studies In Organic Photovoltaics*. 2017. 213f Tese de Doutorado. School of Electronic Engineering. Bangor University, Gwynedd, 2017.
- 38 TEIXEIRA, K. C. *Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs*. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2010.
- 39 SHEPPARD, N.; H.A.W.; RIGG, J. C.. Names, symbols, definitions and units of quantities in optical spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. v. 57, n. 1, p. 105- 120, 1985.
- 40 WOOD, D. L.; J.T. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144 -3151, abr. 1972.

- 41 SEO, D. K.; HOFFMANN, R. Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials. *Theoretical Chemistry Accounts*, v.102, n. 1-6, p. 23-32, 1999.
- 42 QUIRINO, W. G. *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (oleds) baseados em complexos β -dicetonatos de terras-raras*. 2007. 260f. Tese (Doutorado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.
- 43 MURPHY, A. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n.14, p. 1326–1337, 2007.
- 44 MOTT, N. F. Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. *Transactions of the Faraday Society*. v. 34, p. 500-506, jan.1938.
- 45 WANNIER, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.* v. 52, p. 191-197, 1937.
- 46 FRENKEL, J. Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect. *Phys. Rev.* v. 38, p. 309-320, 1931.
- 47 PARVEEN, S. *Fundamentals of conjugated polymer blends, copolymers and composites: synthesis, properties and applications*. 1. ed. Wiley-Scrivener Publishing, 2015.
- 48 ZHOU, H.; YANG, L.; STONEKING, S.; YOU, W. A Weak Donor–Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 2, n. 5, p. 1377–1383, 2010.
- 49 KUMAR, D. U.; KIRAN, J. A.; MURALI, M. G.; ADHIKARI, A. V. Donor-Acceptor Conjugated Polymers and Their Nanocomposites for Photonic Applications. In: KAMANINA, N. *Nonlinear Optics*; 1.ed.; InTech, 2012. p. 133-160.
- 50 SHENG S.L. *Semiconductor Physical Electronics*. 2. ed. New York: Springer, 2007.
- 51 SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2. ed., Singapura: John Wiley & Sons, 1981.
- 52 PETRITSCH, K., *Organic Solar Cell Architectures*. 2000. 159f. Tese de Doutorado, Faculdade de Tecnologia e Ciências Naturais, Universidade Técnica de Graz, Áustria, 2000.
- 53 MALLIARAS, G. G.; SCOTT, J. C .J. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 10, p. 7426-7432, fev. 1999.
- 54 MALLIARAS, G.G; SALEM, J.R ; BROCK, P.J. ; SCOTT, J. C. Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 3, p. 1583-1587, ago. 1998.

- 55 NELSON, J. Polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*, v. 14, p. 462–470, 2011.
- 56 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, v. 73, n. 9, p.1-39, ago. 2010.
- 57 ROTHBERG, L.J. ; YAN, M. ; KWOCK, E.W, MILLER, T.M; GALVIN, M.E; SON, S.;PAPADIMITRAKOPOLOUS, F. Fundamental and practical issues for phenylenevinylene-based polymer light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 44, n. 8, p. 1258-1262, 1997.
- 58 ROMAN, L.S., *Organic Photodiodes: Optical, electric and morphological aspects of Polymer based devices*. 2000, 171 f. Tese de Doutorado, Laboratório de Física Aplicada, Departamento de Física, Linkoping University, Sweden, 2000.
- 59 YAMAMOTO, N.A.D., *Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*. 2014.132 f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- 60 BRABEC, C. J., et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* v. 11, n. 5, p. 374-380, 2001.
- 61 SCHARBER, M. C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* v.18, p. 789–794, 2006.
- 62 GADISA, A.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M. R. ; INGANAS, O. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. *Appl. Phys. Lett.* v. 84,n. 9, p. 1609-1611, mar. 2004.
- 63 SHOCKLEY, W.; QUEISSER. H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 3, p.510-519, mar. 1961.
- 64 MOLITON, A.; NUNZI, J.-M. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polymer International*. v. 55, n. 6, p. 583-600, 2006.
- 65 PEREZ, M. D.; BOREK, C.; FORREST, S. R.; THOMPSON, M. E. Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 26, p. 9281–9286, 2009.
- 66 VANDEWAL, K. ; TVINGSTEDT, K. ; GADISA, A. ; INGANÄS, O. ; MANCA, J. V. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials*, v. 8,n. 11, p. 904-909, 2009.
- 67 RAND, B. P. ; BURK, P. D. ; Forrest, S. R. . *Phys. Rev. B*, 75, 115327, 2007.
- 68 WÜRFEL, P. *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- 69 PETRUS, M. L. *Azomethine-based Donor Materials for Organic Solar Cells*, 2014. 175 f. Tese (Doutorado em Química) – Delft University of Technology, Holanda, 2014.

- 70 GROSSIORD, N. et al. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Organic Electronics*, v.13, n. 3, p. 432–456, 2012.
- 71 SARICIFTCI, N.S.; BRAUN, D.; ZHANG, C.; SRDANOV, V. I.; HEEGER, A. J.; STUCKY, G.; WUDL, F. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, v. 62, p.585-587, 1993.
- 72 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, v. 16, n. 1, p. 45–61, 2006.
- 73 TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* v.48, n. 2, p. 183-185, 1986.
- 74 HOU, J. et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat. Mater.* v. 17, p. 119–128, 2018.
- 75 WOUK DE MENEZES, L. C. *Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica*. 2018. 173 f. Tese (Doutorado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- 76 NIELSEN, C. B., HOLLIDAY, S., CHEN, H.-Y., CRYER, S. J., & MCCULLOCH, I. Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n.11, p. 2803–2812, 2015.
- 77 CHENG, P., LI, G., ZHAN, X. et al. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photon*, v. 12, p.131–142, 2018.
- 78 LIU, J. et al. Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force. *Nature Energy* v.1, 16089, 2016.
- 79 S. R. WENHAM, M. A. GREEN, M. E. WATT, AND R. CORKISH, *Applied Photovoltaics*, 2nd ed. Earthscan, 2007.
- 80 C. HU AND R. M. WHITE, *Solar Cells: From Basic to Advanced Systems*. New York: McGraw-Hill, 1983.
- 81 NELSON, J. *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 2003.
- 82 NOORIAN, A. M.; MORADI, I.; KAMALI, G. A. Evaluation of 12 models to estimate hourly diffuse irradiation on inclined surfaces. *Renew. Energy*, v. 33, n. 6, p. 1406–1412, 2008.
- 83 LIU, B.; JORDAN, R. The interrelationship and characteristics distribution of direct, diffuse and total solar radiation. *Sol. Energy*, v. 4, n. 3, p. 1–19, 1960.
- 84 R. PEREZ, R. SEALS, P. INEICHEN, R. STEWART, AND D. MENICUCCI, A New Simplified Version of the Perez Diffuse Irradiance Model for Tilted Surfaces. *Sol. Energy*, v. 39, n. 3, p. 221–231, 1987.
- 85 PEREZ, R.; INEICHEN, P.; SEALS, R.; MICHALSKY, J.; STEWART, R. Modeling daylight availability and irradiance components from direct and global irradiance. *Sol. Energy*, v. 44, n. 5, pp. 271–289, 1990.

- 86 DAVIES, J. A.; MCKAY, D. C. Estimating solar irradiance and components. *Solar Energy*, v. 29, n. 1, p. 55–64, 1982.
- 87 LITTLEFAIR, P. J. Measurements of the luminous efficacy of daylight. *Lighting Research & Technology*, v. 20, n.4, p.177–188, 1988.
- 88 STERHOV, A. I.; LOSHKAREV, I. Y. Determination of the proportion of natural light in solar radiation using the method of conversion of lighting units into energy. *Journal of Physics: Conference Series* 1353, p. 1-6, 2019.
- 89 JOHN C. SAGER AND J. CRAIG MCFARLANE. Radiation. In: Committee on Controlled Environment Technology and Use. *NCERA-101: Growth Chamber Handbook*. Iowa Agricultural and Home Economics Experiment Station, Ames, Iowa, 1997. p. 1-30.
- 90 PETTERSSON, L.L. A.; ROMAN, L.S; INGANÄS, O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 1, p. 487-496, 1999.
- 91 G. Yu, et al. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, v. 270, n. 5243, p. 1789-1791, 1995.
- 92 JØRGENSEN, M., NORRMAN, K., & KREBS, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 7, p. 686–714, 2008.
- 93 MATEKER, W. R., & MCGEHEE, M. D. Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics. *Advanced Materials*, v. 29, n.10, p. 1-16 (1603940), 2016.
- 94 CHENG, P., & ZHAN, X. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n.9, p. 2544–2582, 2016.
- 95 M. O. REESE et al., Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.95, p.1253–1267, 2011.
- 96 PETERS, C. H., SACHS-QUINTANA, I. T., MATEKER, W. R., HEUMUELLER, T., RIVNAY, J., NORIEGA, R., ... MCGEHEE, M. D. The Mechanism of Burn-in Loss in a High Efficiency Polymer Solar Cell. *Advanced Materials*, v. 24, n. 5, p. 663–668, 2011.
- 97 CORAZZA, M.; KREBS, F. C.;GEVORGYAN, S. A. Predicting, categorizing and intercomparing the lifetime of OPVs for different ageing tests. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 130, p. 99–106, 2014.
- 98 J. U. LEE, J. W. JUNG, J. W. JO, AND W. H. JO, Degradation and stability of polymer based solar cells. *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 46, p. 24265–24283, 2012.
- 99 YU, D., YANG, Y.-Q., CHEN, Z., TAO, Y. & LIU, Y.-F. Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices. *Optics Communications*, v. 362, p. 43-49, 2016.

- 100 AHMAD, J., BAZAKA, K., ANDERSON, L. J., WHITE, R. D., & JACOB, M. V. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 104–117, 2013
- 101 JENS A. HAUCH, PAVEL SCHILINSKY, Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime. *Energy Materials & Solar Cells*, v. 92, p. 727-731, 2008.
- 102 JENS A. HAUCH, PAVEL SCHILINSKY, STELIOS A. CHOULIS, SAMBATRA RAJOELSON, The impact of water vapor transmission rate on the lifetime of flexible polymer solar cells, *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 10, p. 1-3 (103306), 2008.
- 103 MANCEAU, M., MATHERON, M., LEMAITRE, N., CROS, S. ; BERSON, S. Lifetime study of flexible encapsulated organic photovoltaic modules: optimization of device architecture and selection of encapsulation materials. In: *Flex Europe Conference*, 2016.
- 104 OSSILA, *Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques*, (2020).Disponível em: <<http://www.ossila.com/pages/spin-coating>>. Acesso em: 02 de Abril de 2020.
- 105 YANG, Z.; ZHANG, S.;LI, L.;CHEN, W. Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules. *Journal of Materiomics*, v. 3, n. 4, p. 231-244, 2017.
- 106 ROTH, B. *Operational stability of large scale OPV modules: interfaces, materials selection and stack design*. 2016. 266 f. Tese de Doutorado, Departamento de Conversão e Armazenamento de Energia, Universidade Técnica de Denmark, Roskilde, 2016.
- 107 DAM, H. F. *Coating, Degrading and Testing of Organic Polymer Devices - Reducing the route from Laboratory to Production scale devices*. 2013, 232f. Tese de Doutorado, Departamento de Conversão e Armazenamento de Energia, Universidade Técnica de Denmark, Roskilde, 2013.
- 108 HÖSEL, M.; *Large-scale Roll-to-Roll Fabrication of Organic Solar Cells for Energy Production*. 2013, 239 f. Tese de Doutorado, Departamento de Conversão e Armazenamento de Energia, Universidade Técnica de Denmark, Roskilde, 2013.
- 109 HÖSEL, M.; ANGMO, D.; KREBS, F. C. Organic solar cells (OSCs). In: OSTROVERKHOVA, O. *Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices: Properties and applications*. Denmark: Woodhead Publishing, 2013.
- 110 BUNDGAARD, E.; KREBS, F. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n. 11, p. 954–985, 2007.
- 111 BASSI, M.J. *Estudo do efeito do tratamento térmico e aditivo na camada ativa de células solares orgânicas na estrutura de heterojunção em volume*. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- 112 PLASTICS: STANDARD ATMOSPHERES FOR CONDITIONING AND TESTING. *ISO 291:2008*. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/50572.html>>

113 PACHECO, K. R. M. *Estabilidade, degradação e tempo de vida de filmes finos de PSIF-DBT em diferentes solventes*. 2019, 87 f. (Mestrado em Física) — Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

114 JEONG, E. G.; KWON, J. H.; KANG, K. S.; JEONG, S. Y.; CHOI, K. C. A review of highly reliable flexible encapsulation technologies towards rollable and foldable OLEDs. *Journal of Information Display*, p. 1-14, 2019.

115 BOLDRIGHINI, P. M.. *Enhanced adhesives for the encapsulation of flexible organic photovoltaic modules*. 2015. 202 f. Tese de Doutorado. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015.

116 COUTINHO, D. J.; FARIA, G. C.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M. Influence of charge carriers mobility and lifetime on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 143, p. 503–509, 2015.

117 JEONG, K., HONG, T., KOO, C., OH, J., LEE, M.; KIM, J. A Prototype Design and Development of the Smart Photovoltaic System Blind Considering the Photovoltaic Panel, Tracking System, and Monitoring System. *Applied Sciences*, v. 7, n. 10, p. 1-18 (1077), 2017.

118 ESPINOSA, N.; LAURENT, A.; KREBS, F. C. Ecodesign of organic photovoltaic modules from Danish and Chinese perspectives. *Energy & Environmental Science*, v. 8, n. 9, p. 2537–2550, 2015.

119 GALVÃO, R. R. A.; GONZALEZ, R. H. A.; FRANÇA, T. J. L.; PINHEIRO, B. C. Monitoring and control system for distributed energy generation plants. In: *IEEE 6th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), Proceedings...*, San Diego, IEEE, 2017. P. 833-838.

120 TEMPESTA, A. G., MARIANO, L. C.; PACHECO, K. R. M.; SANTOS, T. R. C., BRITO, F.; ROMAN, L. S. Organic Photovoltaic Panels for Bus Rapid Transit Stations in Curitiba – a Viability Study. In: *ISES Solar World Congress 2019*. IEA SHC International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry 2019. *Proceedings...* ISES, 2019.